

Elastische Anomalien in der Nähe struktureller Phasen-
umwandlungen von A_2BX_6 - Verbindungen

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

der

Abteilung für Physik
und Astronomie

an der Ruhr-Universität Bochum

von

Norbert Wruk

aus

Bochum

Bochum 1984



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546407_0012

Elastische Anomalien in der Nähe struktureller Phasen-
umwandlungen von A_2BX_6 - Verbindungen

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

der

Abteilung für Physik
und Astronomie

an der Ruhr-Universität Bochum

von

Norbert Wruk

aus

Bochum

Bochum 1984

Dissertation eingereicht am	7. 5. 1984
Tag der mündlichen Prüfung	27.6. 1984
Referent	Prof. Dr. J. Pelzl
Korreferent	Prof. Dr. D. Wagner

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung	1
2.	Hexahalogenometallate: A_2BX_6	4
2.1.	Hochtemperaturstruktur	4
2.2.	Phasenübergänge: Einige empirische Regeln	5
3.	Dynamik der Phasenübergänge	8
3.1.	Gitterschwingungen	8
3.2.	Landau - Theorie und Soft Modes	11
3.3.	Weiche Moden in Hexahalogenometallaten	13
3.4.	Mögliche Tieftemperaturstrukturen	15
3.5.	Soft Mode - Spektroskopie	17
4.	Elastische Konstanten zweiter und dritter Ordnung	20
4.1.	Entwicklung der freien Energie	21
4.2.	Hooke'sches Gesetz	25
4.3.	Bestimmung der elastischen Konstanten zweiter Ordnung	27
4.4.	Bestimmung der elastischen Konstanten dritter Ordnung	30
5.	Meßmethoden und Versuchsaufbauten	34
5.1.	Brillouin - Streuung	36
5.1.1.	Versuchsaufbau	36
5.1.2.	Hoch- und Tieftemperatureinrichtungen	40
5.1.3.	Streuengeometrie und Streuintensität	41
5.1.4.	Fehlerbetrachtung	43
5.2.	Das Ultraschall - Experiment	45
5.2.1.	Versuchsaufbau	45
5.2.2.	Messung der Dämpfung	48
5.2.3.	Druckeinrichtungen	49

5.2.4. Fehlerbetrachtung	51
5.3. Probenpräparation	52
5.3.1. Herstellung der Pulverproben	52
5.3.2. Präparation der Einkristalle	53
6. Ergebnisse: Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten	55
6.1. Brechzahlen der Hexahalogenometallate	55
6.2. Raumtemperaturdaten und Temperaturkoeffizienten	59
6.3. Elastische Anomalien: K_2ReCl_6	64
6.3.1. Literaturdaten über die Phasenumwandlungen in K_2ReCl_6	64
6.3.2. Ergebnisse der Brillouin - Streuung an K_2ReCl_6	68
6.3.3. Diskussion der Meßergebnisse	70
6.3.3.1. Mean Field - Approximation	70
6.3.3.2. Fluktuationskopplung	77
6.4. K_2PtBr_6	84
6.4.1. Literaturdaten	84
6.4.2. Ergebnisse der Brillouin - Streuung	86
6.4.3. Diskussion	88
6.5. $(NH_4)_2TeBr_6$	91
6.5.1. Literaturdaten	91
6.5.2. Ergebnisse der Brillouin - Streuung	92
6.5.3. Diskussion	94
6.6. K_2SeBr_6	97
6.6.1. Literaturdaten	97
6.6.2. Ergebnisse der Brillouin - Streuung	98
6.7. K_2SnBr_6	101
6.7.1. Literaturdaten	101
6.7.2. Ergebnisse der Brillouin - Streuung	102
6.8. Rb_2SnBr_6	106

6.9. Der Phasenübergang von $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$	108
6.9.1. Literaturdaten	108
6.9.2. Meßergebnisse und Diskussion	110
7. Ultraschall - Dämpfung und Brillouin - Linienbreiten	113
7.1. Literaturdaten über K_2SnCl_6	113
7.2. Elastische Konstanten von K_2SnCl_6	115
7.3. Literaturdaten über $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$	117
7.4. Ultraschall - Dämpfung in K_2SnCl_6 und $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$	118
7.5. Linienbreite der Brillouin-Linien von K_2SnCl_6	121
8. Ergebnisse: Druckabhängigkeit der elastischen Konstanten	125
8.1. Druckkoeffizienten bei Raumtemperatur	125
8.2. Mode - Grüneisen - Parameter	127
8.3. Hydrostatische Druckmessungen an K_2SnCl_6	132
8.3.1. Ergebnisse der Ultraschall - Experimente	132
8.3.2. Diskussion	137
8.4. Elastische Konstanten dritter Ordnung von K_2SnCl_6	141
8.5. Einfluß von axialem Druck auf die elastische Konstante $1/2(\text{C}_{11}-\text{C}_{12})$	148
9. Zusammenfassung	151
A. Anhang	154
A.1. Brillouin - Streuung an gepreßtem $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ - Pulver	154
A.2. Ausgewählte Meßtabelle	158
Literaturverzeichnis	161
Verzeichnis der Abbildungen	165
Verzeichnis der Tabellen	168

Liste der wichtigsten Symbole

- B = Kompressionsmodul
- B_{ij} = Ableitung der "thermodynamischen" elastischen Konstanten
2. Ordnung nach dem Druck
- C_{ij} = elastische Konstanten 2. Ordnung
- C_{ijk} = elastische Konstanten 3. Ordnung
- C_r = symmetrieadaptierte elastische Konstanten 2. Ordnung
- C_{r^2r} = symmetrieadaptierte elastische Konstanten 3. Ordnung
- C_{ij}^* = elastische "background"-Konstante
- $\Delta C = C_{ij} - C_{ij}^*$
- $\underline{e}$ = Amplitude
- $\underline{k}$ = Wellenvektor eines Photons
- n = Brechzahl
- p = Druck
- p_{ij} = elasto-optische Konstanten
- $\underline{q}$ = Wellenvektor eines Phonons (Schallwelle)
- $\underline{Q}$ = Normalkoordinate
- S_{ij} = Elastizitätskoeffizienten
- T = Temperatur
- T_c = kritische Temperatur
- $T_{ij} = (1/C_{ij}) \partial C_{ij} / \partial T$
- $v_{l,t}$ = longitudinale bzw. transversale Schallgeschwindigkeit
- W = "natürliche" Geschwindigkeit
- β = thermische Volumenausdehnung
- γ_i = Mode-Grüneisenparameter
- γ^{th} = thermischer Grüneisenparameter
- $\bar{\gamma}_H$ = gemittelter Hochtemperatur-Grüneisenparameter
- η = Ordnungsparameter
- Θ_D = Debye-Temperatur
- κ = Kompressibilität
- $\kappa' = \partial \kappa / \partial p$
- ν = Frequenz
- $\bar{\nu}$ = Wellenzahl
- $\delta \bar{\nu}$ = Brillouin-Verschiebung
- ρ = Dichte
- ω = Kreisfrequenz

1. Einleitung

Phasenumwandlungen in Festkörpern sind durch eine Änderung des Ordnungszustandes gekennzeichnet. Der Grad der Ordnung wird durch einen Ordnungsparameter beschrieben, und das Ziel der meisten Experimente in der Nähe von Phasenumwandlungen ist die Bestimmung des Ordnungsparameters und seiner Abhängigkeit von äußeren Feldern. Dies kann direkt geschehen oder indirekt über die Beobachtung des Einflusses des Ordnungsparameters auf andere meßbare Größen.

Sehr informativ sind die Änderungen der elastischen Eigenschaften durch die Kopplung an den Ordnungsparameter. Ihre Kenntnis spielt bei der Charakterisierung von Systemen in der Nähe kooperativer Phasenumwandlungen eine große Rolle, da der Einfluß von Druck, Temperatur und anderen äußeren Feldern leicht studiert werden kann.

Elastische Anomalien werden bei nahezu allen Phasenumwandlungen wie elektrischen, magnetischen und strukturellen Übergängen beobachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die mikroskopischen Ursachen für die elastischen Anomalien in der Strukturfamilie der Hexahalogenometallate oder A_2BX_6 - Verbindungen untersucht werden.

In ihrer Hochtemperaturphase kubisch, durchlaufen viele dieser Verbindungen bei Temperaturerniedrigung strukturelle Phasenumwandlungen, die von einem weichen optischen Phonon im Zentrum (Γ - Punkt) oder am Rand (X - Punkt) der Brillouinzone getrieben werden. Eine Kopplung des weichen optischen Phonons an akustische Phononen in den Hexahalogenometallaten wurde bisher nur in Einzelfällen nachgewiesen und im Rahmen eines Fluktuationsmodells qualitativ erklärt.

Eine quantitative Analyse der Kopplungsparameter sowie eine systematische Untersuchung der Hexahalogenometallate im Hinblick auf ihre elastischen Eigenschaften in der Nähe der Phasenumwandlungen steht noch aus. Insbesondere gibt es noch keine Experimente, die sich mit dem Einfluß des Drucks auf die Kopplung an die elastischen Konstanten beschäftigen.

Eine systematische Untersuchung der Hexahalogenometallate ist vor allem deshalb interessant, weil von der Theorie für Phasenübergänge im Zentrum und am Rand der Brillouinzone unterschiedliches elastisches Verhalten vorausgesagt wird. Einerseits kann also an Systemen mit bekannter Struktur unterhalb des Phasenübergangs die Anwendbarkeit des Modells überprüft, andererseits können bei weniger gut untersuchten Verbindungen auf Grund des elastischen Verhaltens in der Hochtemperaturphase Aussagen über die Struktur unterhalb T_C gemacht werden.

Von großer Bedeutung für das mikroskopische Verständnis struktureller Phasenumwandlungen sind Untersuchungen der Kopplung der kritischen Mode an das elastische Verzerrungsfeld bei Änderung der zwischenatomaren Abstände und unter dem Einfluß symmetriebrechender Felder.

In dieser Arbeit wird daher zunächst die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten einiger kubischer A_2BX_6 -Verbindungen oberhalb der Phasenumwandlungen mit inelastischer Lichtstreuung untersucht und analysiert. Aus den Ergebnissen werden im Rahmen eines Fluktuationsmodells Rückschlüsse auf die Symmetrie der kritischen Mode und die Struktur der Tieftemperaturphase gezogen. Für K_2ReCl_6 wird eine ausführliche Analyse der Kopplungsstärke und der elastischen Anomalien im Rahmen einer Mean-Field-Approximation durchgeführt.

Im letzten Teil werden isotrope und anisotrope Änderungen der

zwischenatomaren Abstände durch hydrostatische und axiale Druckexperimente realisiert. Der Einfluß des Drucks auf die elastischen Anomalien von K_2SnCl_6 wird untersucht und interpretiert. Die Ergebnisse werden durch elastische Konstanten höherer Ordnung dargestellt.

2. Hexahalogenometallate: A_2BX_6

2. 1. Hochtemperaturstruktur

Hexahalogenometallate sind einfach ionische Komplexverbindungen mit der chemischen Strukturformel A_2BX_6 . A steht dabei für ein einfach positiv geladenes Alkaliion oder Ammoniumradikal und X für ein Halogen. B steht stellvertretend für Metalle der Hauptgruppen IVA und VIA sowie für Nebengruppenelemente der 3d, 4d und 5d- Serien. Eine Übersicht über bekannte A_2BX_6 - Verbindungen findet sich bei Jenkins (1).

In ihrer Hochtemperaturphase kristallisieren die meisten Hexahalogenometallate in der sogenannten Antifluoritstruktur mit der Raumgruppe O_h^5 . Im Vergleich zur Struktur der Fluoride BaF_2 oder CaF_2 (2) sind bei den A_2BX_6 - Verbindungen die Positionen der Anionen und Kationen vertauscht.

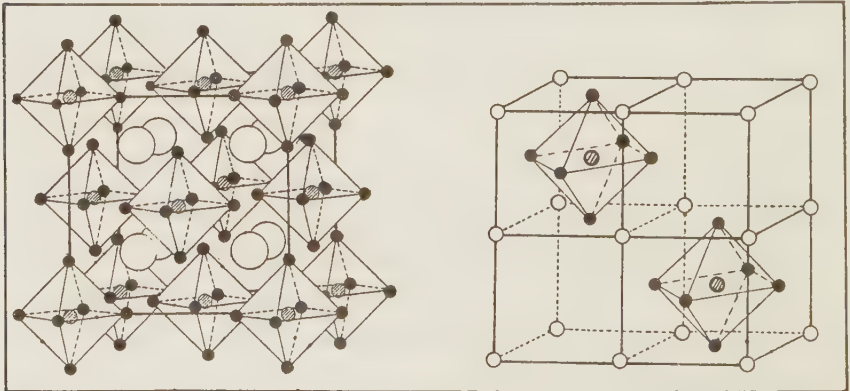


Abb.1: (a) kubisch- flächenzentrierte Einheitszelle der A_2BX_6 -
Verbindungen
(b) äquivalente Darstellung

Die Ecken und Flächenmitten der kubisch- flächenzentrierten Einheitszelle werden von kovalent gebundenen zweifach negativ geladenen BX_6^{2-} - Oktaedern eingenommen, Die A^+ - Ionen besetzen die $(1/4, 1/4, 1/4)$ - Plätze.

Die Strukturparameter sind:

- B^{4+} : (000) und äquivalente fcc- Plätze
- X^- : $(d, 0, 0; 0, d, 0; 0, 0, d)$ und äquivalente fcc- Plätze
- A^+ : $(1/4, 1/4, 1/4)$ und äquivalente Plätze
- d = Halogenparameter = u/a_0
- u = Abstand Metallion - Halogen
- a_0 = Gitterkonstante

Von der Perowskit- Struktur unterscheiden sich die Hexahalogenometallate dadurch, daß nur jeder zweite von den Alkaliionen gebildete Kubus mit einem Oktaeder besetzt ist, außerdem ist der Halogenparameter nicht wie bei den Perowskiten immer $d=1/4$. Bei der ebenfalls verwandten Elpasoit- Struktur (2) sind die Zentren der A- Kuben alternierend mit zwei verschiedenen Anionen besetzt.

2.2. Phasenübergänge: Einige empirische Regeln

Viele Hexahalogenometallate durchlaufen bei Temperaturerniedrigung einen oder mehrere strukturelle Phasenumwandlungen, die zu einer Erniedrigung der Symmetrie führen.

Wie ein einfaches sterisches Modell zeigt (3), ist die Größe der A^+ - Ionen sowie der BX_6 - Oktaeder im Vergleich zur Gitterkonstanten ein Kriterium dafür, ob die kubische Struktur bis hin zu tiefen Temperaturen stabil ist, oder ob eine Strukturänderung zu erwarten ist.

Die Kationen werden tetraederförmig von vier BX_6^- Oktaedern umgeben. Bestimmt durch die Gitterkonstante und die Ausdehnung des Oktaeders steht den A^+ -Ionen ein bestimmter maximaler Radius $r_{\max}$ zur Verfügung. Die Stabilität der kubischen Struktur hängt davon ab, welches Verhältnis der Ionenradius r_{ion} zum maximal möglichen Radius hat. Man definiert das Radiusverhältnis

$$r = r_{\text{ion}} / r_{\max}.$$

Wird die Tetraederlücke vom Alkaliion nahezu vollständig ausgefüllt ($r \geq 0.98$), bleibt der kubische Kristall bis hin zu tiefen Temperaturen stabil. Liegt r zwischen 0.89 und 0.98, so ist die Struktur bei Raumtemperatur kubisch, ändert sich aber bei Temperaturerniedrigung. Bei einem Radiusverhältnis $r < 0.89$ ist der Kristall schon bei Raumtemperatur nicht kubisch. In der Literatur sind die Radiusverhältnisse einiger Hexahalogenometallate angegeben (1).

Substanz	Phasenübergangstemperaturen / K	Gitterkonstante / nm	Radiusverhältnis
K_2SnCl_6	262,255	1.0002	0.92
K_2ReCl_6	111,103,76,11	0.984	0.96
K_2SnBr_6	399,375	1.061 (403K)	0.86
$(NH_4)_2SnBr_6$	145,124	1.059	0.95
K_2PtBr_6	169,143,137,105,78	1.0293	0.94
$(NH_4)_2PtBr_6$	59	1.037	0.99
$(NH_4)_2TeBr_6$	214,194	1.0728	0.90
K_2SeBr_6	240,221,209	1.0363	0.93
$(NH_4)_2SnCl_6$	kubisch	1.0060	0.99
Rb_2SnBr_6	Kubisch	1.064	0.95

Tab. 1: Übersicht über einige $A_2BX_6^-$ Verbindungen

Bis auf wenige Ausnahmen werden die Phasenumwandlungen durch eine Rotation der Oktaeder um einige Grad aus ihrer kubischen Gleichgewichtslage heraus charakterisiert. Durch die Rotation wird die Tetraederlücke verringert und damit das Radiusverhältnis vergrößert. Die entstehende neue Struktur ist stabiler als die kubische Phase. Durch sukzessive Drehung der Oktaeder um verschiedene Achsen mit unterschiedlicher Phasenbeziehung können mehrere Phasenübergänge hintereinander verursacht werden. Verbunden mit der Oktaederdrehung ist im allgemeinen eine geringe Verzerrung des Gitters.

Der systematische Zusammenhang der Übergangstemperatur mit der Ligandenfeld- Stabilisierungsenergie (LFSE) deutet in die gleiche Richtung (4). Mit Hilfe der differentiellen Thermoanalyse (DTA) wurden die Phasenübergangstemperaturen verschiedener A_2BX_6 -Verbindungen gemessen und die in der Literatur bekannten Daten zusammengetragen. Aufgrund dieses Materials und in Übereinstimmung mit dem sterischen Modell lassen sich einige empirische Regeln für die Temperatur des höchsten Phasenübergangs aufstellen:

1. Eine Vergrößerung des Kationenradius führt bei gleichem Oktaeder zu einer Abnahme der Phasenübergangstemperatur.
2. Durch einen größeren Halogenradius wird die Übergangstemperatur erhöht.
3. Die Erhöhung der Ligandenfeld- Stabilisierungsenergie durch Vergrößerung der Elektronenzahl führt zu einer Abnahme der Übergangstemperatur.
4. Der Einbau von 4d- Metallen anstelle von 5d- Metallen bewirkt eine Absenkung des Phasenübergangs.

3. Dynamik der Phasenübergänge

3.1. Gitterschwingungen

Da im folgenden oft von weichen Moden die Rede sein wird, soll an dieser Stelle kurz auf die Gitterschwingungen der Hexahalogenometallate eingegangen werden.

Die primitive Elementarzelle der A_2BX_6 - Verbindungen wird aufgespannt von den primitiven Translationen

$$\underline{a} = a_0 \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\underline{b} = a_0 \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$

$$\underline{c} = a_0 \begin{pmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}$$

Das Volumen wird bestimmt durch das Spatprodukt

$$V = \underline{a} \cdot \underline{b} \times \underline{c} = 1/4 a_0^3$$

Die erste Brillouin- Zone dieser Kristallstruktur hat die Form eines Oktaeders mit abgeschnittenen Spitzen.

Die Anzahl der möglichen Eigenschwingungen hängt ab von der Anzahl der Atome in der primitiven Elementarzelle. Die Frequenzen hängen vom Wellenvektor $\underline{q}$, das heißt von der Phasenbeziehung der Schwingungen benachbarter Gitterbausteine ab. So bedeutet $\underline{q} = 0$, daß alle Schwingungen in Phase erfolgen. (Γ -Punkt der Brillouin- Zone)

Bei einer X- Punkt- Schwingung ($\underline{q} = \underline{k}_x$) haben die schwingenden Gitterbausteine in benachbarten (1 0 0)- Ebenen eine Phasenverschiebung von 180° .

Man unterscheidet akustische Moden, die Schwingungen der Elementarzellen untereinander, und die energetisch höher gelegenen optischen Moden, welche Bewegungen von Atomen und Molekülen innerhalb der Elementarzelle beschreiben. Mit n Atomen in der primitiven Elementar-

zelle erhält man 3 akustische und n-3 optische Moden. Für die A_2BX_6 - Verbindungen mit A = K, Rb und Cs gibt es damit

3 akustische Moden

24 optische Moden,

mit A = NH_4 zusätzlich

15 optische Moden

O_h	trans	rot	vibr	akust	tot			D_{4h}
$\Gamma A_{1g} (\Gamma^{1+})$	0	0	1	0	1	xx+yy+zz	Raman	$X A_{1g} (x^{4+})$
$\Gamma A_{2g} (\Gamma^{2+})$	0	0	0	0	0			$X A_{2g} (x^{4+})$
$\Gamma E_g (\Gamma^{3+})$	0	0	1	0	1	xx+yy-2zz xx-yy	Raman	$X A_{1g} + X B_{1g} (x^{1+} + x^{2+})$
$\Gamma T_{1g} (\Gamma^{4+})$	0	1	0	0	1	Rotation		$X A_{2g} + X E_g (x^{4+} + x^{5+})$
$\Gamma T_{2g} (\Gamma^{5+})$	1	0	1	0	2	xy,yz,zx	Raman	$X B_{2g} + X E_g (x^{3+} + x^{5+})$
$\Gamma A_{1u} (\Gamma^{1-})$	0	0	0	0	0			$X A_{1u} (x^{1-})$
$\Gamma A_{2u} (\Gamma^{2-})$	0	0	0	0	0			$X A_{2u} (x^{4-})$
$\Gamma E_u (\Gamma^{3-})$	0	0	0	0	0			$X A_{1u} + X B_{1u} (x^{1-} + x^{2-})$
$\Gamma T_{1u} (\Gamma^{4-})$	1	0	2	1	4	x,y,z	IR	$X A_{2u} + X E_u (x^{4-} + x^{5-})$
$\Gamma T_{2u} (\Gamma^{5-})$	0	0	1	0	1			$X B_{2u} + X E_u (x^{3-} + x^{5-})$

Tab. 2: Normalschwingungen in A_2BX_6 - Verbindungen am r- Punkt (O_h) und Aufspaltung am X- Punkt (D_{4h}).^(5, 6)

Die Normalschwingungen werden mit Hilfe gruppentheoretischer Verfahren (Faktorgruppenanalyse) nach irreduziblen Darstellungen klassifiziert: Die Raumgruppe O_h^5 kann zerlegt werden in das semi-direkte Produkt $O_h^5 = O_h \wedge T^{fcc}$. Dabei ist T^{fcc} die Translationsgruppe des fcc- Gitters. Für den r- Punkt ($\underline{q} = 0$) erhält man auf

diese Weise die kleine Gruppe O_h , die Punktgruppe des X- Punktes ($q_X = 1/2, 1/2, 0$) ist D_{4h} . Nur diese beiden Hochsymmetriepunkte sind für die folgenden Betrachtungen interessant. Da die Symmetrie am X- Punkt niedriger ist als am r- Punkt, spalten bestimmte im Zonenzentrum entartete Moden am Zonenrand auf. Das "Ausreduzieren" der Darstellungen der Gruppe O_h nach D_{4h} kann nur Aufschluß darüber geben, ob eine Mode aufspaltet, sagt jedoch nichts über die Energiedifferenz.

3. 2. Landau - Theorie und Soft Modes

Ein Festkörper durchläuft eine Phasenumwandlung, wenn eine bestimmte Phase thermodynamisch instabil wird. Mit der Phasenumwandlung verbunden ist eine Änderung von thermodynamischen Größen. Ehrenfest (7) klassifizierte einen Phasenübergang danach, welche Größe eine Diskontinuität zeigt. Ein Übergang ist n -ter Ordnung, wenn die n -te Ableitung der Gibbs'schen freien Enthalpie $G(p,T)$ sich diskontinuierlich ändert. Mit einer Phasenumwandlung erster Ordnung sind Diskontinuitäten von Entropie und Volumen verbunden, bei einer Umwandlung zweiter Ordnung können sich Kompressibilität, thermische Ausdehnung und spezifische Wärmesprunghaft ändern.

Unter einem strukturellen Phasenübergang versteht man den Übergang eines Festkörpers von einer Kristallstruktur in eine andere. Ein struktureller Phasenübergang ist im allgemeinen mit einer Verzerrung des Kristalls oder einer Verschiebung von Gitterbausteinen verbunden.

Während eines strukturellen Phasenübergangs zweiter Ordnung ändert sich die Lage bestimmter Atome zwar kontinuierlich, die Symmetrie des Kristalls aber diskontinuierlich. Der Ordnungsgrad in der geordneten niedersymmetrischen Phase wird durch einen Ordnungsparameter η beschrieben. Der Ordnungsparameter ist Null in der ungeordneten hochsymmetrischen Phase.

1937 veröffentlichte Landau (8) eine Theorie für Phasenübergänge zweiter Ordnung, in der er die Gibbs'sche freie Enthalpie nach Potenzen des Ordnungsparameters entwickelte. Ausführliche Abhandlungen über die Landau-Theorie finden sich in einigen Lehrbüchern (9, 10). An dieser Stelle sollen nur die Ergebnisse kurz zusammengefaßt werden:

- Die Symmetriegruppe der niedersymmetrischen Phase G_1 ist eine Untergruppe der Symmetriegruppe der Hochsymmetriephase G_0 .
- Der Ordnungsparameter η transformiert wie eine irreduzible Darstellung der Gruppe G_0 .
- In der niedersymmetrischen Phase ändert sich der Ordnungsparameter nach dem Gesetz

$$\eta \propto (T - T_C)^{1/2} \quad (1)$$

Diese Temperaturabhängigkeit ist die Folge von langreichweitigen Kräften und wird von allen mean-field-Theorien vorausgesagt.

- Bei der Entwicklung der freien Enthalpie nach Potenzen des Ordnungsparameters dürfen keine Terme dritter Ordnung auftauchen. Falls diese Bedingung nicht erfüllt ist, kann der Phasenübergang nicht zweiter Ordnung sein: Der Ordnungsparameter ist am Phasenübergang nicht exakt gleich Null. Die meisten Phasenübergänge in Festkörpern haben einen schwachen "erster Ordnung - Anteil". Der Ordnungsparameter macht am Phasenübergang einen kleinen Sprung und folgt dann dem Wurzelgesetz.

Die Verbindung zwischen der Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters und einer Phononfrequenz folgt aus der Gleichung für einen harmonischen Oszillator:

$$G(T, p, \eta) = G_0 + 1/2 \propto (T - T_C) \eta^2 \quad (\text{Landau}) \quad (2)$$

$$\partial^2 G / \partial \eta^2 = \propto (T - T_C) \quad (3)$$

$$\partial^2 G / \partial \eta^2 = m \omega^2 \quad (\text{harm. Osz.}) \quad (4)$$

Daraus folgt

$$\omega = \omega_0 (T - T_C)^{1/2} \quad (5)$$

Bei Existenz langreichweitiger Kräfte kann in der Nähe eines strukturellen Phasenüberganges das Auftreten einer Vibrationsmode, deren Temperaturabhängigkeit durch die obige Gleichung beschrieben wird, erwartet werden. Schwingungsmoden dieser Art werden als weiche Moden (soft modes) bezeichnet (11, 12).

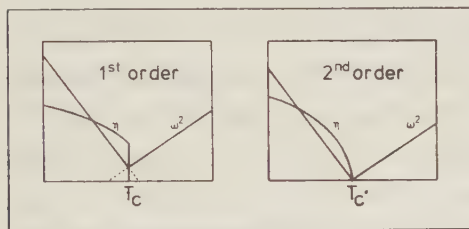


Abb. 2:
Ordnungsparameter und soft
mode- Frequenz bei Phasen-
umwandlungen erster und
zweiter Ordnung

3. 3. Weiche Moden in Hexahalogenometallaten

In den Hexahalogenometallaten findet man ein Weichwerden der Rotationsschwingung der BX_6 - Oktaeder in der kubischen Phase bei Annäherung an der Phasenübergang. Die Phasenumwandlungen werden von der weichen Rotationsmode "getrieben".

Diese Rotationsmode transformiert wie die dreidimensionale Darstellung $\Gamma_{T_{1g}}$ und spaltet am X- Punkt in die eindimensionale Darstellung $X_{A_{2g}}$ und die zweidimensionale X_{Eg} auf. Die Rotation der BX_6 - Oktader wird in erster Ordnung durch die lokalen Normalkoordinaten

$$\underline{Q}(1) = Q_x + Q_y + Q_z \quad (6)$$

beschrieben. (1 = Gitterplatz)

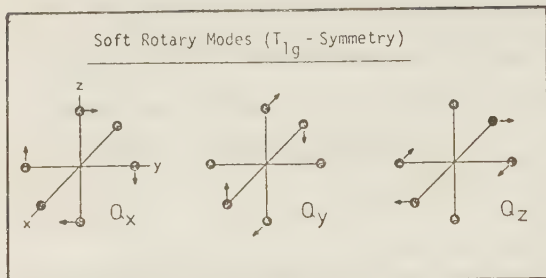


Abb. 3:
Lokale Normalkoordinaten der Oktaeder-Rotationsmode

Die thermischen Erwartungswerte $\langle Q(\underline{q}) \rangle$ der Fouriertransformierten von $\underline{Q}(1)$

$$Q(\underline{q}) = \underline{Q}(1) e^{-i \underline{q} \cdot \underline{R}_1} \quad (7)$$

werden als Ordnungsparameter bezeichnet. Der Ordnungsparameter ist Null in der kubischen Phase und nimmt unterhalb des Phasenübergangs endliche Werte an.

Ein Blick auf Tabelle (1) zeigt, daß die meisten Hexahalogenometallate zwei Phasenumwandlungen im Abstand von einigen Kelvin durchlaufen, die nach den bisherigen Erkenntnissen beide von der weichen Rotationsmode getrieben werden.

Die soft mode kondensiert kurz nacheinander am Γ -Punkt und am X-Punkt der Brillouinzone, immer bezogen auf die kubische Phase. Die Reihenfolge der Übergänge ist unterschiedlich: K_2SnCl_6 durchläuft zunächst einen X-, danach einen r-Punkt-Übergang, K_2ReCl_6 wahrscheinlich zunächst einen r- und dann einen Übergang am X-Punkt der kubischen Brillouinzone.

In der Hochtemperaturphase schwingen die Oktaeder um die Gleichgewichtslage $\underline{Q} = 0$. Unterhalb eines r-Punkt-Übergangs sind alle Oktaeder gleichphasig aus der Hochtemperatur verdreht und schwin-

gen um diese neue Gleichgewichtslage. Das neue Gleichgewicht kann durch eine Rotation der Oktaeder um eine, zwei oder drei der vierzähligen Achsen erreicht werden. Die Symmetrie der Tieftemperaturphase hängt vom Verhältnis der Drehwinkel um diese Achsen zueinander ab.

Bei einem X - Punkt - Übergang sind die Oktaeder in benachbarten Ebenen gegenphasig zueinander verdreht. Bei Kondensation der A_{2g} - Komponente liegen diese Ebenen senkrecht zur resultierenden Drehachse. Kondensiert die E_g - Komponente, so geschieht die Drehung bei Rotation um eine vierzählige Achse alternierend in Richtung einer der beiden anderen vierzähligen Achsen. Werden die Oktaeder hier um mehrere Achsen gedreht, so ergeben sich für die Phasenbeziehung der Rotation sehr komplizierte Beziehungen, da auch der Drehwinkel benachbarter Oktaeder dem Betrage nach unterschiedlich sein kann. Im Gegensatz zu einer Kondensation der Mode im Zonenzentrum oder der A_{2g} - Komponente am X - Punkt, wo der Ordnungsparameter drei Komponenten hat, besteht er bei einer Kondensation der E_g - Komponente aus 6 Komponenten (Dimension der Darstellung x Stern von q). Bisher wurde ein Phasenübergang, bei dem die E_g - Komponente kondensiert, in der Familie der Hexahalogenometallate noch nicht nachgewiesen.

3. 4. Mögliche Tieftemperaturstrukturen

Setzt man voraus, daß die strukturellen Phasenumwandlungen in den Hexahalogenometallaten durch die weichwerdende Rotationsmode getrieben werden, so können mit einer gruppentheoretischen Analyse die möglichen Raumgruppen unterhalb der kritischen Temperatur T_{C1}

ausgerechnet werden. Eine Bestimmung der möglichen Raumgruppen unterhalb von T_{c2} ist sehr aufwendig. Anhand der Beispiele K_2SnCl_6 und K_2ReCl_6 wurden die möglichen Raumgruppen unterhalb von T_{c1} bei einer Kondensation der Rotationsmode im Zonenzentrum und der A_{2g} -Komponente am Zonenrand bestimmt.

Die Symmetrie der Tieftemperaturphase hängt davon ab, welches Verhältnis die Komponenten des Ordnungsparameters zueinander haben, oder anders ausgedrückt, die Symmetrie hängt von der Lage der effektiven Drehachse ab. Mit

$$\underline{Q} = A_1 Q_1 + A_2 Q_2 + A_3 Q_3 \quad (8)$$

lassen sich folgende Kombinationen der Ordnungsparameterkomponenten unterscheiden:

$$\begin{aligned} A_1 &\neq A_2 \neq A_3 \neq 0 \\ A_1 &= A_2 = 0 \neq A_3 \\ A_1 &= A_2 \neq 0 = A_3 \\ A_1 &\neq A_2 \neq 0 = A_3 \\ A_1 &= A_2 = A_3 \neq 0 \\ A_1 &= A_2 \neq A_3 \neq 0 \end{aligned} \quad (9)$$

Die Ergebnisse der Raumgruppenanalyse (11) sind in Tabelle (3) zusammengefaßt. Für die E_g -Komponente ist eine Bestimmung der

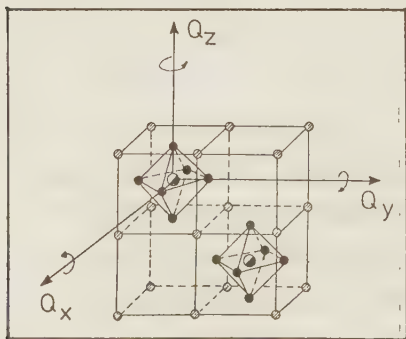


Abb. 4:
Drehung der BX_6 -Oktaeder
um die x-, y- und z-Achse

möglichen Raumgruppen schwieriger. Wichtig für die vorliegende Arbeit ist nur, daß unterhalb eines solchen Phasenübergangs die strukturelle Symmetrie nicht höher als orthorhombisch sein kann, wie man an dem einfachen Beispiel, wo alle Komponenten des Ordnungsparameters bis auf eine gleich Null sind, leicht sehen kann.

Koeffizienten der O.P.- Komponenten	Raumgruppen bei Kondensation am	
	Γ - Punkt	X - Punkt (A_{2g})
$A_1 \neq A_2 \neq A_3 \neq 0$	C_1^1 (PT)	D_{2h}^2 (Pnnn)
$A_1 = A_2 \neq A_3 \neq 0$		
$A_1 \neq A_2 \neq 0 = A_3$	C_{3h}^3 (B2/m)	D_{4h}^{12} (P4 ₂ /nnm)
$A_1 = A_2 \neq 0 = A_3$		
$A_1 = A_2 = 0 \neq A_3$	C_{4h}^5 (I4/m)	D_{4h}^6 (P4/mnc)
$A_1 = A_2 = A_3 \neq 0$	C_{3i}^2 (R $\bar{3}$)	T_h^2 (Pn/3)

Tab. 3: Mögliche Raumgruppen der Hexahälogenuometallate unterhalb T_{C1} .

3. 5. Soft Mode - Spektroskopie

Die für die Phasenumwandlungen verantwortliche Rotationsmode transformiert in der kubischen Phase wie die dreidimensionale irreduzible Darstellung T_{1g} . Sie ist, wie Tabelle (2) zu entnehmen ist, weder raman- noch infrarotaktiv, kann also mit Hilfe optischer Spektroskopie nicht nachgewiesen werden. Erst in der Tieftemperaturphase können Komponenten der soft mode ramanaktiv werden. Das geschieht einmal dadurch, daß durch die Symmetrierniedrigung die dreifach entartete Mode aufspaltet und das Transformationsverhalten dieser Komponenten eine Aktivität erlaubt, oder daß bei einem Phasenübergang am Zonenrand das Volumen der primitiven Elementarzelle verdoppelt, das Volumen der Brillouinzone folg-

lich halbiert und somit der X- Punkt auf den Γ - Punkt gefaltet wird. Die Anzahl der Eigenschwingungen wird ebenfalls verdoppelt und ein Teil dieser neuen Moden wird ebenfalls aktiv.

Die Temperaturabhängigkeit der soft mode kann also erst in der Tieftemperaturphase mit optischer Spektroskopie gemessen werden. Eine Extrapolation der Frequenz zu Null liefert die Phasenübergangstemperatur, vorausgesetzt, es handelt sich um einen Übergang zweiter Ordnung. Die meisten A_2BX_6 - Verbindungen durchlaufen zwei Phasenumwandlungen in kurzem Abstand. Da die Intensität der neuen Moden jedoch erst 10 - 20 K unterhalb des Übergangs groß genug ist, um sie detektieren zu können, kann man bei nahe zusammenliegenden Übergängen nicht unterscheiden, welche Linie welchem Übergang zuzuordnen ist. Insbesondere ist es schwierig, aufgrund von Raman - Untersuchungen zu sagen, welcher Übergang zuerst stattgefunden hat. Dazu müßte man die soft mode in der Hochtemperaturphase nachweisen. Die einzige Möglichkeit, dies zu tun, ist die inelastische Neutronenstreuung. Es werden dazu jedoch relativ große Einkristalle ($V=1\text{cm}^3$) von guter Qualität benötigt. Nachgewiesen wurde die soft mode direkt bisher in $K_2\text{ReCl}_6$ (¹⁴), $K_2\text{SnCl}_6$ (¹⁵) und $K_2\text{OsCl}_6$ (¹⁶). In den meisten anderen Fällen wird man sich auf indirekte Nachweisverfahren beschränken müssen. Dazu bietet sich einmal an, den Einfluß der Rotationsmode auf das Temperaturverhalten von NQR- Signalen zu untersuchen (^{17 18}). Die Kerne Cl^{35} sowie Br^{79} und Br^{81} sind für NQR- Untersuchungen geeignet.

Eine andere Möglichkeit ist, den Einfluß der soft mode auf die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten zu untersuchen. Diese Methode wurde schon häufig (^{19 20}), bei den Hexahalogenometallaten aber bisher nur an $K_2\text{SnCl}_6$ (¹³) und $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ (²¹)

angewendet und wird auch in dieser Arbeit benutzt.

Man darf davon ausgehen, daß die soft mode in den A_2BX_6 - Verbindungen bekannt ist. Die interessante Frage wird daher zunächst sein, ob die Kopplung der weichen Rotationsmode an die akustischen Moden im Rahmen eines Modells verstanden werden kann. Wenn dies der Fall ist, können aus der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten in der kubischen Phase Rückschlüsse darauf gezogen werden, welche Komponente der Rotationsmode den Übergang treibt. In Verbindung mit anderen Experimenten sind Aussagen über die Struktur unterhalb der Phasenumwandlung möglich.

4. Elastische Konstanten zweiter und dritter Ordnung

In diesem Abschnitt werden die elastischen Konstanten zweiter Ordnung (second order elastic constants "SOEC") und dritter Ordnung (third order elastic constants "TOEC") definiert und die Meßmethode beschrieben.

Es gibt drei verschiedene Sätze von elastischen Konstanten zweiter Ordnung:

- die Ableitungen der thermodynamischen Potentiale nach den Komponenten des Lagrange'schen Verzerrungstensors,
- die Koeffizienten, die im Hooke'schen Gesetz den Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung beschreiben,
- die Koeffizienten, durch welche die Ausbreitungsgeschwindigkeit elastischer Wellen kleiner Amplitude durch ein elastisches Medium beschrieben wird.

Diese Sätze von elastischen Konstanten zweiter Ordnung sind für einen spannungsfreien Festkörper gleich, unterscheiden sich aber bei Anlegen einer äußeren Spannung, beispielsweise eines hydrostatischen oder axialen Drucks. Da zur Bestimmung der elastischen Konstanten dritter Ordnung Druckexperimente durchgeführt wurden, ist es von Wichtigkeit, die Unterschiede zwischen den verschiedenen thermoelastischen Koeffizienten zu kennen und zu beachten.

4. 1. Entwicklung der freien Energie

Thermodynamische Potentiale oder Zustandsfunktionen werden zur Beschreibung des makroskopischen Zustands eines Körpers benutzt. Welche Zustandsfunktion in einem speziellen Fall verwendet wird, hängt davon ab, welche Parameter im Experiment verändert oder gemessen werden können. Landau entwickelte die Gibbs'sche freie Enthalpie $G(p, T, \eta)$ zur Beschreibung von Phasenübergängen zweiter Ordnung, weil in einem Festkörper die Variablen Druck und Temperatur am einfachsten verändert werden können. In der Chemie wird häufig die Enthalpie angegeben, die von Entropie und Druck abhängt.

Hängt der Zustand eines Körpers nur von seiner Konfiguration $\underline{X}$ und der Temperatur oder der Entropie ab, kann zur Beschreibung die innere Energie $U = U(\underline{X}, S)$ oder die freie Energie $F = F(\underline{X}, T)$ verwendet werden. Die innere Energie wird zur Beschreibung adiabatischer Prozesse, die freie Energie zur Beschreibung isothermer Prozesse benutzt.

Das Anlegen einer äußeren Spannung (stress) an einen Festkörper führt zu einer Verzerrung (strain) und damit zu einer Energieänderung.

Die Deformation des Körpers aus seiner Anfangskonfiguration $\underline{X}$ in eine andere Konfiguration $\underline{x}$ kann durch den Lagrange'schen Verzerrungstensor beschrieben werden (²²):

$$2\eta_{ij} = (\alpha_{ki} \alpha_{kj} - \delta_{ij}) = (u_{ij} + u_{ji} + u_{ki} u_{kj}) \quad (10)$$

mit

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial x_i}{\partial X_j} \quad u_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial \lambda_j} \quad u_i(\underline{X}, T) = x_i - X_i \quad (11)$$

Es gilt die Konvention, daß über wiederkehrende Indizes in einem Produkt summiert wird.

Die Positionen aller Teilchen im Festkörper sind dann vollständig durch die Anfangskonfiguration $\underline{X}$ und den Verzerrungstensor η_{ij} spezifiziert. Die innere bzw. freie Energie hängt dann ebenfalls von diesen beiden Parametern ab:

$$F(\underline{x}, T) = F(\underline{X}, \eta_{ij}, T) \quad (12)$$

Die Dichte soll im folgenden mit

$$\rho(\underline{x}) = \rho \quad \text{und} \quad \rho(\underline{X}) = \rho_1 \quad (13)$$

bezeichnet werden.

Wenn die Deformation gering ist, kann die Zustandsfunktion um den Anfangszustand entwickelt werden:

$$\begin{aligned} \rho_1 F(\underline{X}, \eta_{ij}, T) = & \rho_1 F(\underline{X}, 0, T) + C_{ij}^T \eta_{ij} + C_{ijkl}^T \eta_{ij} \eta_{kl} \\ & + 1/2 C_{ijkl}^T \eta_{ij} \eta_{kl} \\ & + 1/6 C_{ijklmn}^T \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \\ & + 1/24 C_{ijklmnpq}^T \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} \eta_{pq} + \dots \end{aligned} \quad (14)$$

Die Koeffizienten $C_{ijkl}^T \dots$ sind die Ableitungen der Zustandsfunktion an der Stelle $\underline{X}$:

$$C_{ij}^T = \rho_1 (\partial F / \partial \eta_{ij}), \quad C_{ijkl}^T = \rho_1 (\partial F / \partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}) \dots \quad (15)$$

Die C_{ij} bilden den symmetrischen Cauchy'schen Spannungstensor:

$$\begin{aligned} T_{ij} &= \rho \alpha_{ik} \alpha_{jl} (\partial F / \partial \eta_{kl}) \\ &= \rho_1 (\partial F / \partial \eta_{ij}) \end{aligned} \quad (16)$$

Die C_{ijkl}^T sind die isothermen elastischen Konstanten zweiter, dritter und vierter Ordnung. Die analoge Entwicklung der inneren Energie liefert die adiabatischen elastischen Konstanten C_{ijkl}^S . Die folgende Diskussion beschränkt sich auf die elastischen Konstanten zweiter und dritter Ordnung.

Die elastischen Konstanten zweiter Ordnung formen eine Tensor 4. Stufe mit 81 Komponenten, von denen in einem triklinen Kristall 21 unabhängig sind. Aus der Symmetrie des Verzerrungstensors und der Definition der C_{ijkl} folgt

$$C_{ij} = C_{ji}, \quad C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk}$$

In der Voigt'schen Notation wird jeweils ein Indexpaar ij durch einen neuen Index α ersetzt:

$$\begin{array}{ccccccc} ij = & 11 & 22 & 33 & 32 \text{ oder } 23 & 31 \text{ oder } 13 & 21 \text{ oder } 12 \\ \alpha = & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{array}$$

In dieser Schreibweise bilden die elastischen Konstanten 2. Ordnung eine 6×6 - Matrix mit 21 unabhängigen Komponenten, die elastischen Konstanten 3. Ordnung eine $6 \times 6 \times 6$ - Matrix, in der 56 Komponenten unabhängig sind. Bei steigender Symmetrie des Kristalls wird die Anzahl der unabhängigen elastischen Konstanten reduziert. Es ist nützlich, die symmetrieadaptierten elastischen Verzerrungen

$$\begin{aligned} \eta_A &= \eta_1 = (\eta_{11} + \eta_{22} + \eta_{33}) \\ \eta_E &= (\eta_2, \eta_3) = ((2\eta_{33} - \eta_{11} - \eta_{22})/\sqrt{3}, (\eta_{11} - \eta_{22})) \\ \eta_T &= (\eta_4, \eta_5, \eta_6) = (\eta_{12}, \eta_{23}, \eta_{31}) \end{aligned} \quad (17)$$

einzuführen. Die neuen symmetrieadaptierten Verzerrungen transformieren nach den irreduziblen Darstellungen A_{1g} , E_g und T_{2g} .

Die Entwicklung der freien Energie nach η_A , η_E und η_T liefert die symmetrieadaptierten elastischen Konstanten zweiter und dritter Ordnung, die in der Literatur auch als Fuchs'sche elastische Konstanten bezeichnet werden:

$$\begin{aligned}
 C_A &= 1/3 (C_{11} + 2C_{12}) \\
 C_E &= 1/2 (C_{11} - C_{12}) \\
 C_T &= C_{44} \\
 C_{A^3} &= 1/9 (C_{111} + 6C_{112} + 2C_{123}) \\
 C_{E^3} &= 1/8 (C_{111} - 3C_{112} + 2C_{123}) \\
 C_{AE^2} &= 1/2 (C_{111} - C_{123}) \\
 C_{AT^2} &= 1/2 (C_{144} + 2C_{155}) \\
 C_{ET^2} &= 1/2 (C_{144} - C_{155}) \\
 C_{T^3} &= C_{456}
 \end{aligned} \tag{18}$$

Die freie Energie hat dann folgendes Aussehen (²³):

$$\begin{aligned}
 \rho_1 F(\eta) = & 1/6 (C_{11} + 2C_{12}) \eta_1^2 + 1/4 (C_{11} - C_{12}) (\eta_2^2 + \eta_3^2) \\
 & + 1/2 C_{44} (\eta_4^2 + \eta_5^2 + \eta_6^2) \\
 & + 1/54 (C_{111} + 6C_{112} + 2C_{123}) \eta_1^3 \\
 & + 1/12 (C_{111} - C_{123}) \eta_1 (\eta_2^2 + \eta_3^2) \\
 & + 1/24\sqrt{3} (C_{111} - 3C_{112} + 2C_{123}) \eta_2 (\eta_2^2 - 3\eta_3^2) \\
 & + 1/6 (C_{144} + 2C_{155}) \eta_1 (\eta_4^2 + \eta_5^2 + \eta_6^2) \\
 & + 1/4\sqrt{3} (C_{144} - C_{155}) \eta_1 (2\eta_6^2 + \eta_5^2 + \eta_4^2) \\
 & + 1/4 (C_{144} - C_{155}) \eta_3 (\eta_4^2 - \eta_5^2) \\
 & + C_{456} \eta_4 \eta_5 \eta_6 .
 \end{aligned} \tag{19}$$

4. 2. Hooke'sches Gesetz

Das Hooke'sche Gesetz wird im allgemeinen in der Form

$$\text{Spannung} = \text{Elastizitätsmoduln} \times \text{Dehnung}$$

oder

$$\text{Dehnung} = \text{Elastizitätskoeffizienten} \times \text{Spannung}$$

angegeben. Der von den Elastizitätsmoduln gebildete Tensor 4. Stufe ist dann invers zu dem Tensor der Elastizitätskoeffizienten. Mit den im letzten Abschnitt angegebenen Größen α_{ij} und u_{ij} können die Größen ϵ_{ij} und ω_{ij} , die eine reine Verzerrung bzw. reine Rotation beschreiben, definiert werden:

$$\epsilon_{ij} = 1/2 (u_{ij} + u_{ji}) = 1/2 (\alpha_{ij} + \alpha_{ji} - 2\delta_{ij}) \quad (20)$$

$$\omega_{ji} = 1/2 (u_{ij} - u_{ji}) = 1/2 (\alpha_{ij} - \alpha_{ji}) \quad (21)$$

Eine Auflösung dieser Gleichungen nach α_{ij} ergibt

$$\alpha_{ij} = 1/2 (\epsilon_{ij} + \epsilon_{ji} + \omega_{ij} - \omega_{ji} + 2\delta_{ij}) \quad (22)$$

$$\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial \epsilon_{mn}} = 1/2 (\delta_{im} \delta_{jn} + \delta_{jm} \delta_{in}) \quad (23)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung und der Identität (²²)

$$T_{ij} = J^{-1} \alpha_{ik} \alpha_{jl} (C_{kl}^S + 1/2 C_{klmn}^S (\alpha_{pm} \alpha_{pn} - \delta_{mm}) + \dots)$$

wobei

$$(24)$$

$$J = \rho_1 / \rho = \det[\alpha_{ij}]$$

läßt sich die Ableitung der Spannung nach den reinen Verzerrungen angeben:

$$\frac{\partial T_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial \alpha_{rs}} \cdot \frac{\partial \alpha_{rs}}{\partial \epsilon_{kl}} = D_{ijkl}^S \quad (25)$$

Die Elastizitätsmoduln D_{ijkl}^S haben im allgemeinen nicht die volle Symmetrie der C_{ijkl} . Die beiden Größen gehen jedoch ineinander über, wenn alle Komponenten des Spannungstensors Null sind. Für die Betrachtung infinitesimaler Verzerrungen können die C_{ijkl} und D_{ijkl} praktisch als gleich betrachtet werden. Dies drückt sich auch dadurch aus, daß für diesen Fall für n_{ij} in ϵ_{ij} übergehen, da quadratische Terme vernachlässigt werden können. Mit Hilfe der D_{ijkl} können die Elastizitätskoeffizienten (elastic compliances) S_{ijkl} definiert werden:

$$D_{ijkl} S_{klmn} = S_{ijkl} D_{klmn} = 1/2 (\delta_{im} \delta_{jn} + \delta_{in} \delta_{jm}) \quad (26)$$

Dann kann die Spannungs - Dehnungs - Ableitung invertiert werden:

$$\partial \epsilon_{ij} / \partial T_{kl} = S_{ijkl} \quad (27)$$

Im folgenden wird immer $D_{ijkl} = C_{ijkl}$ gesetzt. Es ist nützlich, dann einige Beziehungen zwischen den Koeffizienten C_{ijkl} und S_{ijkl} anzugeben. Es gilt weiterhin die Voigt'sche Notation.

$$\begin{aligned} S_{11} &= \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \\ S_{12} &= \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \\ S_{44} &= \frac{1}{C_{44}} \\ S_{11} - S_{12} &= \frac{1}{C_{11} - C_{12}} \\ S_{11} + 2S_{12} &= \frac{1}{C_{11} + 2C_{12}} \end{aligned} \quad (28)$$

Von einiger praktischer Bedeutung ist die Verbindung zwischen der Kompressibilität κ und den Elastizitätskoeffizienten:

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S \quad (29)$$

$$\kappa = S_{ii jj} \quad (30)$$

Mit der Voigt'schen Notation wird daraus

$$\kappa = \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{\beta=1}^3 S_{\alpha\beta} \quad (31)$$

Führt man diese Summation für einen kubischen Kristall aus, so erhält man

$$\begin{aligned} \kappa &= 3 (S_{11} + 2S_{12}) \\ &= 3/(C_{11} + 2C_{12}) \end{aligned} \quad (32)$$

4. 3. Bestimmung der elastischen Konstanten zweiter Ordnung

Die elastischen Konstanten zweiter Ordnung können aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit elastischer Wellen bestimmt werden. Die Bewegungsgleichung ist eine Form des 2. Newton'schen Gesetzes:

$$\begin{aligned} \rho \ddot{x}_i &= \partial T_{ij} / \partial x_j \\ \rho_1 \ddot{x}_i &= A_{ijkl} (\partial^2 x_k / \partial x_j \partial x_l) \end{aligned} \quad (33)$$

mit

$$A_{ijkl} = T_{jl} \delta_{ik} + C_{ijkl} \quad (34)$$

Die Lösung dieser Gleichung sind ebene Wellen der Form

$$\underline{x} - \underline{X} = \underline{e} \sin(\underline{q} \cdot \underline{x} - \omega t) \quad (35)$$

Dabei ist $\underline{e}$ die Amplitude, ω die Frequenz und $\underline{q}$ der Wellenvektor der Welle. Setzt man diese Lösung in die Bewegungsgleichung ein, so erhält man

$$\rho_1 \omega^2 e_i = A_{ijkl} q_j q_l e_k \quad (36)$$

Definiert man

$$\underline{q} = \underline{q} / |\underline{q}|$$

als Einheitsvektor in $\underline{q}$ - Richtung und

$$v = \omega / |\underline{q}|$$

als Wellengeschwindigkeit, wird daraus

$$\rho_1 v^2 e_i = A_{ijkl} q_j q_l e_k \quad (37)$$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit elastischer Wellen ist durch die Koeffizienten A_{ijkl} bestimmt, die im Grenzfall eines spannungsfreien Körpers in die elastischen Konstanten zweiter Ordnung übergehen. Für einen spannungsfreien kubischen Festkörper läßt sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den elastischen Konstanten wie folgt beschreiben ⁽³³⁾ :

$$\rho v^2(\underline{q}, \underline{e}) = C_{11} k_1 + C_{44} k_2 + C_{12} k_3 \quad (38)$$

$$k_1 = e_1^2 q_1^2 + e_2^2 q_2^2 + e_3^2 q_3^2$$

$$k_2 = (e_2 q_3 + e_3 q_2)^2 + (e_1 q_3 + e_3 q_1)^2 + (e_1 q_2 + e_2 q_1)^2$$

$$k_3 = 2 (e_2 e_3 q_2 q_3 + e_1 e_2 q_1 q_2 + e_1 e_3 q_1 q_3)$$

e_i und q_i sind dabei die Richtungskosinus für die Polarisations- und Ausbreitungsrichtung. Von praktischer Bedeutung sind vor allem rein longitudinale und rein transversale Wellen, die sich in Richtungen hoher Symmetrie ausbreiten. Der Zusammenhang zwischen Schallgeschwindigkeit und elastischen Konstanten vereinfacht sich dann erheblich:

ρv_l^2	$[100]$	$= C_{11}$
ρv_t^2	$[100]$	$= C_{44}$
ρv_l^2	$[110]$	$= 1/2 (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$
ρv_{t1}^2	$[110]$	$= 1/2 (C_{11} - C_{12})$
ρv_{t2}^2	$[110]$	$= C_{44}$
ρv_l^2	$[111]$	$= 1/3 (C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})$
ρv_t^2	$[111]$	$= 1/3 (C_{11} - C_{12} + C_{44})$

Tab. 4: Ausbreitungsgeschwindigkeit der reinen Moden in kubischen Kristallen

Die "effektiven" elastischen Konstanten A_{ijkl} , die über die Messung der Schallgeschwindigkeit ermittelt werden, stimmen nur im spannungsfreien Grenzfall, das heißt ohne Anlegen eines äußeren Drucks mit den "thermodynamischen" elastischen Konstanten überein. Wird ein Experiment unter hydrostatischem Druck durchgeführt, so erhält man ⁽²²⁾:

$$\begin{aligned}
 C_{11}^{eff} &= C_{11} - p \\
 C_{12}^{eff} &= C_{12} + p \\
 C_{44}^{eff} &= C_{44} - p
 \end{aligned}
 \tag{39}$$

Unter axialen Drucken haben die A_{ijkl} eine niedrigere Symmetrie als die thermodynamischen elastischen Konstanten und es ist nicht in jedem Fall möglich, die Voigt'sche Notation zu übernehmen.

4. 4. Bestimmung der elastischen Konstanten dritter Ordnung

Die elastischen Konstanten dritter Ordnung sind die dritten Ableitungen der Energie nach den Komponenten des Lagrange'schen Verzerrungstensors. Die Ableitung kann entweder adiabatisch, also bei konstanter Entropie, oder bei konstanter Temperatur, das heißt isotherm erfolgen. Man erhält so die adiabatischen oder isothermen elastischen Konstanten 3. Ordnung. Von praktischem Interesse, weil experimentell zugänglich, sind jedoch die sogenannten "gemischten" TOEC, die durch

$$C_{ijklmn} = \rho \left(\partial (\partial^2 U / \partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl})_S / \partial \eta_{mn} \right)_T \quad (40)$$

definiert sind. Anders ausgedrückt: Die gemischten TOEC sind die isothermen Ableitungen der adiabatischen SOEC:

$$C_{ijklmn}^M = \left(\partial C_{ijkl}^S / \partial \eta_{mn} \right)_T \quad (41)$$

Für die SOEC kann die Differenz zwischen adiabatischen und isothermen Konstanten abgeschätzt werden:

$$C_{\alpha\beta}^S - C_{\alpha\beta}^T = (TV/C_p) b_\alpha b_\beta \quad (42)$$

mit

$$b_\alpha = \sum_\gamma C_{\alpha\gamma}^T \beta_\gamma, \quad \beta = \sum_\gamma \beta_\gamma = \text{therm. Ausdehnung}$$

Die Differenz liegt für die Hexahalogenometallate in der Größenordnung von 3% und ändert sich nur geringfügig mit der Temperatur. Nimmt man an, daß die Differenzen für die TOEC nicht größer sind, dann sind die Unterschiede zwischen isothermen, adiabatischen und gemischten elastischen Konstanten 3. Ordnung kleiner als die Meßgenauigkeit. Dies wird im allgemeinen auch gefunden. Falls jedoch die spezifische Wärme oder die thermische Ausdehnung stark

variiert, kann der Unterschied bedeutsam werden. Dies könnte in unmittelbarer Umgebung einer Phasenumwandlung der Fall sein. Für K_2ReCl_6 wurde gezeigt (24), daß die thermische Ausdehnung für $T = T_C \pm 0.5 \text{ K}$ auf mehr als das doppelte ansteigt.

Im folgenden sind mit TOEC immer die gemischten elastischen Konstanten dritter Ordnung gemeint.

Um die TOEC zu bestimmen, müssen die Ableitungen der SOEC nach elastischen Verzerrungen oder Spannungen gemessen werden. Es soll hier wegen des beträchtlichen Aufwandes auf eine allgemeine Gleichung für die Ableitung der Schallgeschwindigkeit nach den elastischen Verzerrungen verzichtet werden. Statt dessen werden die Ergebnisse für einen kubischen Kristall unter hydrostatischem und axialem Druck vorgestellt, weil nur diese Spezialfälle für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind.

Ein vollständiger Satz von TOEC kann durch eine geeignete Kombination von hydrostatischen und axialen Druckexperimenten bestimmt werden. Dabei werden nur reine Moden berücksichtigt, das heißt, die Auslenkung der Atome ist entweder parallel oder senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle. Der axiale Druck soll senkrecht zur Ausbreitungsrichtung und parallel oder senkrecht zur Polarisierung sein. Es ist ferner nützlich, eine "natürliche" Geschwindigkeit einzuführen, welche direkt aus einem Ultraschall-Experiment bestimmt werden kann. Im Experiment wird die reziproke Laufzeit eines Ultraschallpulses durch die Probe gemessen:

$$f = 1 / \Delta t$$

Die Schallgeschwindigkeit ist dann

$$v = 2 l f \quad (43)$$

l ist die Dicke der Probe. Bei Anlegen eines Druckes ändert sich

die Dimension der Probe, so daß v nicht mehr proportional zu f ist. Deshalb wird die natürliche Geschwindigkeit

$$W = 2 l_0 f \quad (44)$$

eingeführt. l_0 ist die Länge des Kristalls ohne Druck. Mit der Abkürzung

$$W = \sum_{ij} \alpha_{ij} C_{ij} = (\rho v^2)_{p=0} \quad (45)$$

gilt

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial p} &= \rho_0 v^2 \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial p} + 2 \rho_0 v^2 \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \\ &= \rho_0 v^2 \kappa + 2 \rho_0 v^2 \left(\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial p} + \frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial p} \right) \\ &= \frac{1}{3} \rho_0 v^2 \kappa + 2 \rho_0 W^2 \frac{1}{W} \frac{\partial W}{\partial p} \end{aligned} \quad (46)$$

und

$$\frac{\partial}{\partial p} \sum_{ij} \alpha_{ij} C_{ij} = 1/3 \kappa W + \frac{\partial}{\partial p} (\rho_0 W^2)_{p=0} \quad (47)$$

κ ist die Kompressibilität, ρ_0 die Dichte der Probe bei $p = p_0$.

In Tabelle (5) sind die Druckableitungen für verschiedene Moden zusammengefaßt. Aus den Experimenten mit hydrostatischem Druck können nur drei Kombinationen von TOEC bestimmt werden. Für einen vollständigen Satz müssen noch drei Moden unter axialem Druck untersucht werden, Die entsprechenden Formeln zeigt Tab. (5-7)

Tab. 5: Kubische Kristalle unter hydrostatischem Druck

Tab. 6: Kubische Kristalle unter axialem Druck $p \parallel [001]$

Tab. 7: Kubische Kristalle unter axialem Druck $p \parallel [110]$

(²⁵)(nach Thurston und Brugger)

Tab.5

Cubic crystals under hydrostatic pressure			
Prop.	Displ.	$w=(\rho v^2)_{p=0}$	$(\rho_0 W^2)'_{p=0}$
[100]	[100]	C_{11}^S	$-1 \frac{2w}{3B} \frac{1}{3B} (C_{111} + C_{112})$
[100]	$\perp$	C_{44}	$-1 \frac{2w}{3B} \frac{1}{3B} (C_{144} + 2C_{166})$
[110]	[110]	$\frac{1}{2}(C_{11}^S + C_{12}^S + 2C_{44})$	$-1 \frac{2w}{3B} \frac{1}{3B} (\frac{1}{2}C_{111} + 2C_{112} + C_{144} + 2C_{166} + \frac{1}{2}C_{123})$
[110]	[1\bar{1}0]	$\frac{1}{2}(C_{11}^S - C_{12}^S)$	$-1 \frac{2w}{3B} \frac{1}{3B} (\frac{1}{2}C_{111} - \frac{1}{2}C_{123})$
[110]	[001]	C_{44}	$-1 \frac{2w}{3B} \frac{1}{3B} (C_{144} + 2C_{166})$
[111]	[111]	$\frac{1}{3}(C_{11}^S + 2C_{12}^S + 4C_{44})$	$-1 \frac{2w}{3B} \frac{1}{3B} \cdot \frac{1}{3} (C_{111} + 7C_{112} + 4C_{144} + 8C_{166} + 2C_{123})$
[111]	$\perp$	$\frac{1}{3}(C_{11}^S - C_{12}^S + C_{44})$	$-1 \frac{2w}{3B} \frac{1}{3B} \cdot \frac{1}{3} (C_{111} - C_{123} + C_{144} + 2C_{166})$

Tab.6

Cubic crystals under uniaxial stress along [001]				
Prop.	Displ.	$w=(\rho v^2)_{p=0}$	F_U	$(\rho_0 W^2)'_{p=0}$
[100]	[100]	C_{11}^S	a	$2wF_U + aC_{111} + C_{112}(a-b)$
[100]	[010]	C_{44}	a	$2wF_U - bC_{144} + 2aC_{166}$
[100]	[001]	C_{44}	-b	$2wF_U + aC_{144} + C_{166}(a-b)$
[1\bar{1}0]	[1\bar{1}0]	$\frac{1}{2}(C_{11}^S + C_{12}^S + 2C_{44})$	a	$2wF_U + \frac{1}{2}aC_{111} + \frac{1}{2}C_{112}(3a-b) + 2aC_{166} - bC_{144} - \frac{1}{2}bC_{123}$
[1\bar{1}0]	[110]	$\frac{1}{2}(C_{11}^S - C_{12}^S)$	a	$2wF_U + \frac{1}{2}aC_{111} - \frac{1}{2}C_{112}(a+b) + \frac{1}{2}bC_{123}$
[1\bar{1}0]	[001]	C_{44}	-b	$2wF_U + aC_{144} + C_{166}(a-b)$

Tab.7

Cubic crystals under uniaxial stress along [110]				
Prop.	Displ.	$w=(\rho_0 v^2)_{p=0}$	F_U	$(\rho_0 W^2)'_{p=0}$
[001]	[001]	C_{11}^S	a	$2wF_U + aC_{111} + (a-b)C_{112}$
[001]	[110]	C_{44}	$\frac{1}{2}(a-b-2c)$	$2wF_U + \frac{1}{2}(a-b)C_{144} + \frac{1}{2}C_{166}(3a-b) - 2cC_{456}$
[001]	[1\bar{1}0]	C_{44}	$\frac{1}{2}(a-b+2c)$	$2wF_U + \frac{1}{2}(a-b)C_{144} + \frac{1}{2}C_{166}(3a-b) + 2cC_{456}$
[1\bar{1}0]	[1\bar{1}0]	$\frac{1}{2}C_{11}^S + \frac{1}{2}C_{12}^S + C_{44}$	$\frac{1}{2}(a-b+2c)$	$2wF_U + \frac{1}{4}(a-b)C_{111} + \frac{1}{4}C_{112}(5a-3b) + G_{166}(a-b+4c) + aC_{144} + \frac{1}{2}aC_{123}$
[1\bar{1}0]	[110]	$\frac{1}{2}(C_{11}^S - C_{12}^S)$	$\frac{1}{2}(a-b-2c)$	$2wF_U + \frac{1}{4}(a-b)C_{111} + \frac{1}{4}C_{112}(a-b) - \frac{1}{2}aC_{123}$
[1\bar{1}0]	[001]	C_{44}	a	$2wF_U + \frac{1}{2}(a-b)C_{144} + \frac{1}{2}C_{166}(3a-b) + 2cC_{456}$
$a = -S_{12}^T = C_{12}^T / 3B (C_{11}^T - C_{12}^T)$ $b = S_{11}^T = (C_{11}^T + C_{12}^T) / 3B (C_{11}^T - C_{12}^T)$ $c = \frac{1}{4} S_{44} = 1/4 C_{44}$ $B = 1/3 (S_{11}^T + 2S_{12}^T) = \frac{1}{3} (C_{11}^T + 2C_{12}^T)$				

5. Meßmethoden und Versuchsaufbauten

Zur Bestimmung der elastischen Konstanten aus der Schallgeschwindigkeit wurden zwei verschiedene Meßmethoden angewandt: Brillouin-Streuung und Ultraschall. Beide Verfahren liefern die adiabatischen elastischen Konstanten zweiter Ordnung.

In dem hier durchgeführten Ultraschall-Experiment wird die Laufzeit von Schallwellen vorgegebener Frequenz (10 - 100 MHz) durch den Festkörper gemessen. Die Länge der Probe muß groß sein gegen die Dimensionen des Schallgebers (Transducer). Das bedeutet, es werden Einkristalle von einigen Millimetern Kantenlänge ($d \approx 5\text{mm}$) benötigt. Verspannungen, Risse und sonstige Kristallfehler führen zu Verfälschungen des Ergebnisses, besonders bei Dämpfungsmessungen. Deshalb müssen hohe Anforderungen an die Güte der zu untersuchenden Proben gestellt werden. Voraussetzung für ein gutes Experiment ist ferner eine gute Bindung (Bonding) zwischen Schallgeber und Probe. Der Vorteil der Ultraschallmethode liegt in der hohen Genauigkeit bei Relativmessungen. Relative Änderungen der Schallgeschwindigkeit von 10^{-5} sind mit dem angewendeten Impuls-Echo-Verfahren meßbar.

Bei der Brillouin-Streuung wird durch die Streugeometrie ein konstanter Phonon-Impuls vorgegeben und die Energie des erzeugten oder vernichteten Phonons gemessen. Die Phononfrequenz liegt in der Größenordnung 1 cm^{-1} , also um fast drei Zehnerpotenzen über der in einem Ultraschall-Experiment.

Die Brillouin-Streuung ist eine lokale Meßmethode. Es werden nur Prozesse detektiert, die in einem kleinen Streuvolumen $(50\text{ }\mu\text{m})^3$ stattfinden. Im Prinzip müssen die Proben daher nicht größer als $50\text{ }\mu\text{m}$ sein, solange sie korrekt orientiert werden

können. Die absolute Genauigkeit ist mit denen von Ultraschall-Experimenten vergleichbar. Bei Relativmessungen ist die Empfindlichkeit deutlich geringer ($2 \cdot 10^{-3}$). Für Untersuchungen unter hydrostatischem Druck ist die Brillouin-Streuung nur bedingt, bei axialem Druck kaum einsetzbar, weil die Änderung der Phononenergie zu gering ist.

In der Nähe struktureller Phasenumwandlungen liefern Ultraschall-Experimente sicher die genaueren Resultate. Weil durch Veränderungen des Bondings jedoch leicht die Gefahr besteht, Artefakte zu messen, ist es besonders bei Experimenten, die sich über einen größeren Temperaturbereich erstrecken, sinnvoll, gleichzeitig auch Lichtstreuexperimente durchzuführen. In vielen Fällen scheidet Ultraschall aufgrund der geringen Größe der vorhandenen Proben von vornherein aus, so daß die Brillouin-Streuung die einzige mögliche Untersuchungsmethode ist.

Deshalb wurden die meisten Hexahalogenometallate nur mit Brillouin-Streuung untersucht. Systematische Ultraschall-Untersuchungen wurden im wesentlichen nur an K_2SnCl_6 und $(NH_4)_2SnBr_6$ durchgeführt, wo Einkristalle von genügender Qualität und Größe zur Verfügung standen.

5. 1. Brillouin - Streuung

5. 1. 1. Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau für die Brillouin-Streuung ist in Abb.(5) dargestellt. Alle Experimente wurden mit einer 180° - Streugeometrie durchgeführt. Diese Anordnung hat gegenüber einer 90° - Anordnung den Vorteil, daß es nicht notwendig ist, die Probe in eine Immersionsflüssigkeit einzubetten. Da die meisten der untersuchten Hexahalogenometallate sehr hochbrechend sind, schied eine 90° - Streugeometrie von vornherein aus. Die Flüssigkeit, in welche der Kristall eingebettet wird, darf kein Streulicht absorbieren und muß im untersuchten Temperaturbereich von gleichbleibender Konsistenz bleiben. Diese Bedingungen konnten nicht erfüllt werden.

Als Lichtquelle diente ein Ar - Ionen - Laser, der im single - mode - Betrieb eine Leistung von 1.3 W bei $\lambda = 514.5$ nm lieferte, oder ein He - Ne - Laser mit 25 mW Ausgangsleistung bei $\lambda = 632.8$ nm. Die relative geringe Leistung des He - Ne - Laser bereitete keine Schwierigkeiten; auch beim Ar - Laser überschritt die eingestrahlte Leistung selten 50 mW. Bei höheren Leistungen war wegen der Fokussierung des Strahls die Leistungsdichte auf der Probenoberfläche so groß, daß diese zerstört wurde. Störend bemerkbar machte sich jedoch vor allem bei Moden mit geringer Streuintensität die relativ große Linienbreite des He-Ne - Lasers.

Der linear polarisierte Laserstrahl wurde über ein Prisma in die optische Achse gebracht und mit einem 150 mm - Objektiv auf die Probe fokussiert. Eine Probenfläche stand senkrecht zum einfallenden Licht, der Quasiimpuls der detektierten Phononen ist dann parallel zum einfallenden Licht und senkrecht zur Probenoberfläche gerichtet.

Brillouin Scattering Experiment

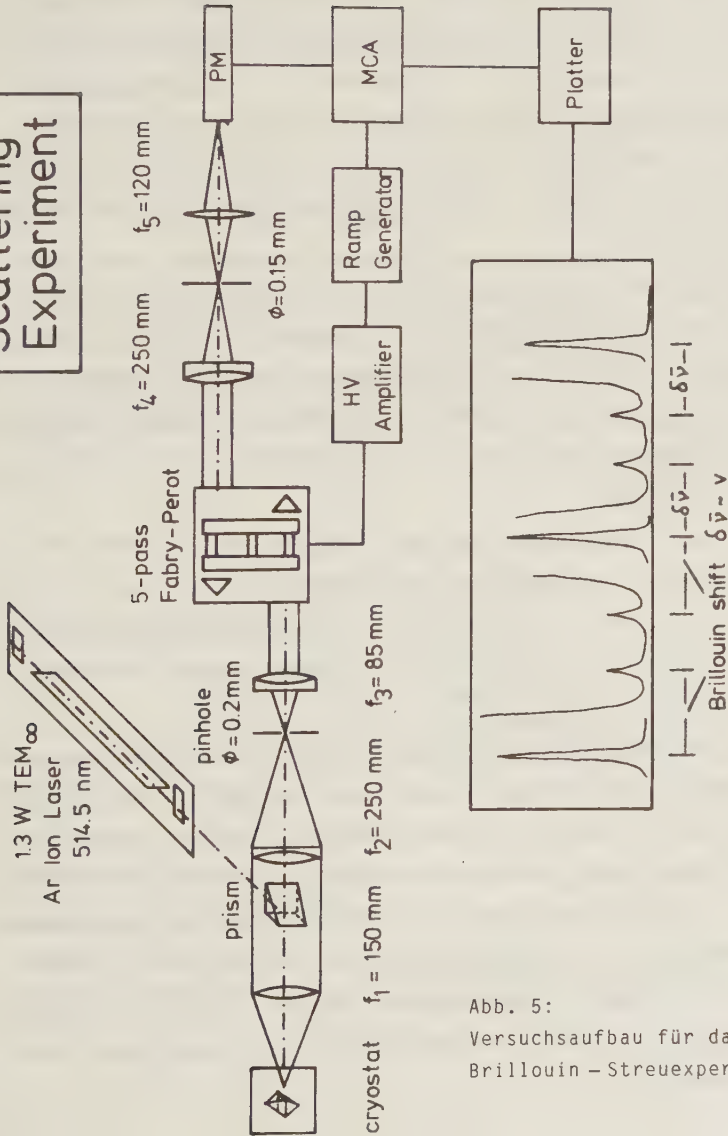


Abb. 5:
Versuchsaufbau für das
Brillouin - Streuexperiment

Das Streulicht wird von der gleichen Linse, die zur Fokussierung dient, gesammelt und parallelisiert. Der Öffnungswinkel betrug bei dem verwendeten Objektiv ($f/2.8$, 150 mm) etwa 20° . Der Primärreflex von der Probenoberfläche wurde dadurch ausgeblendet, daß die Probe geringfügig aus ihrer Ideallage herausgedreht wurde. Die Richtungsabweichung des Phononenimpulses von etwa 3° von der gewünschten Ausbreitungsrichtung wurde dabei in Kauf genommen. Ein erstes Raumfilter (Linse - Pinhole - Linse) diente zur Unterdrückung von Streulicht und zur Verringerung des Strahldurchmessers auf etwa 12 mm.

Als Detektor wurde ein Fabry - Perot - Interferometer mit 5 Durchgängen benutzt. Der Einsatz dieses sogenannten Multipass- Interferometers ist notwendig, um die Phononen in Gegenwart des sehr intensiven elastisch, also ohne Frequenzverschiebung gestreuten Lichts nachweisen zu können. Das Interferometer wird piezoelektrisch gesteuert.

Hinter dem Interferometer befindet sich ein zweites Raumfilter, das noch einmal unerwünschtes Streulicht eliminieren soll. Gleichzeitig wird durch dieses Filter die Divergenz des untersuchten Strahlenbündels bestimmt, die eine bestimmte Grenze nicht überschreiten darf.

Mit dem letzten Objektiv wird das Streulicht auf den Multiplier fokussiert. Es wurden zwei verschiedene Photomultipliertypen verwendet: Ein EMI 9893 mit Bialkali- Kathode, der ohne Kühlung betrieben werden kann, wurde in Verbindung mit dem Ar - Laser eingesetzt. Da die Quantenausbeute von Bialkali - Kathoden mit zunehmender Wellenlänge stark abnimmt, wurde der He - Ne - Laser zusammen mit einem EMI 9558 mit S20 - Kathode betrieben. Dieser Typ muß gekühlt werden ($T - 15^\circ\text{C}$). Zur Kühlung wurde eine Kompressor- Kühlkammer benutzt.

Vor dem Photomultiplier ist ein schmalbandiges Interferenzfilter (Spike- Filter) angebracht, mit dem Plasma Linien des Lasers und in der Probe angeregte Raman- Linien eliminiert werden sollen. Mit Hilfe eines Graufilters kann die Intensität des elastisch gestreuten Lichts so weit abgeschwächt werden, daß der Multiplier nicht beschädigt wird.

Die Steuerung des Experiments übernimmt ein Rampengenerator, der eine Ausgangsspannung von 10 V in 1024 Kanälen liefert. Diese Spannung wird auf 500-1000 V verstärkt und an die Piezokristalle des Interferometers gelegt. Durch die Längenänderung der Piezokristalle von 1.25 μm werden die Interferometerplatten auseinandergefahren. Mit jedem Spannungsschritt des Generators wird der Vielkanalanalysator, in den die im Photomultiplier erzeugten Strompulse eingezählt werden, um einen Kanal weitergeschaltet; das Spektrum wird mit einem Plotter ausgelesen und anschließend ausgewertet.

Anzahl der Durchgänge:	$p = 5$
Reflektivität	$R = 0.86$
Ebenheit	$S = \lambda / 200$
Reflektivitäts-Finesse	$F_R = 53$
Oberflächen-Finesse	$F_S = 100$
Pinhole-Finesse	$F_P = 550$
effektive Finesse	$F = 46$
gemessene Finesse	$F_g = 35$
Auflösungsvermögen	$R = 5 \cdot 10^5$
Kontrast	$C = 1.5 \cdot 10^{11}$
gemessener Kontrast	$C_g = 10^8$
Transmission	$T = 0.35$

Tab. 8:
Daten des Fabry Perot-
Interferometers

5. 1. 2. Hoch- und Tieftemperatureinrichtungen

Die Proben konnten bis etwa 450 K geheizt werden. Dazu diente ein $1.5 \times 2 \times 5 \text{ cm}^3$ großer Kupferblock. In den Block wurde eine schmale Nut gefräst, in welche ein Platin- Widerstand Pt 100 derart eingekittet wurde, daß die Oberfläche des Blocks und des Widerstandes eine Ebene bildeten. Auf den Pt 100 wurde dann der Kristall aufgeklebt, so daß die Temperaturmessung möglichst nahe an der Probe erfolgen konnte. Beheizt wurde der Kupferblock über zwei 15Ω - Widerstände, die Regelung des Heizstroms erfolgte über ein Thermoelement und eine Regeleinheit, bei der die gewünschte Temperatur in Form einer Thermospannung vorgewählt werden konnte. Der Block wurde an einen etwa 40 cm langen Stab angeschraubt; die ganze Einheit befand sich in einem evakuierbaren Glasrohr mit einem Quarzfenster in Höhe der Probe. Der Druck im Rohr betrug während der Experimente etwa 10^3 Pa .

Für die Tieftemperaturmessungen stand ein Kryostat der Firma Cryovac zur Verfügung, der bereits früher ausführlich beschrieben wurde (26). Der Verdampfer- Kryostat kann mit Stickstoff als Kühlmittel bis 77 K, mit Helium bis 4 K betrieben werden. Die Probe befindet sich in einer He- Atmosphäre von etwa 10^3 Pa , die Temperaturmessung erfolgt ebenfalls über einen im Probenhalter angebrachten Pt 100. Die Temperaturregelung ist auf 0.1 K genau.

5. 1. 3. Streugeometrie und Streuintensität

Die Energie- bzw. Frequenzverschiebung bei der Brillouin- Streuung hängt von der Frequenz der anregenden Laserstrahlung, der Schallgeschwindigkeit der Probe und der Streugeometrie ab. Beim Streuprozess müssen Energie- und Impulserhaltungssatz erfüllt sein:

$$\begin{aligned}\bar{\nu}_S &= \bar{\nu}_i \pm \Delta\bar{\nu} \\ \underline{k}_S &= \underline{k}_i \pm \underline{q}\end{aligned}\quad (48)$$

$\bar{\nu}_i$ und $\bar{\nu}_S$ sind die Frequenzen des eingestrahlteten und gestreuten Lichts, $\underline{k}_i$ und $\underline{k}_S$ die Wellenzahlen. $\Delta\bar{\nu}$ ist die Phononfrequenz und $\underline{q}$ der Quasiimpuls des erzeugten bzw. vernichteten Phonons. Nimmt man an, daß zwischen $\Delta\bar{\nu}$ und $\underline{q}$ ein linearer Zusammenhang besteht und daß die Frequenzverschiebung klein ist gegen die Frequenz des einfallenden Lichtes, so ergibt sich für die Frequenzverschiebung:

$$\Delta\bar{\nu} = \pm \bar{\nu}_i \, v_S / c_0 \, n \, 2 \sin \theta / 2 \quad (49)$$

mit

- v_S = Schallgeschwindigkeit der Probe
- c_0 = Vakuumlichtgeschwindigkeit
- n = Brechzahl der Probe
- θ = Streuwinkel (Winkel zwischen $\underline{k}_i$ und $\underline{k}_S$)

Die gemessene Frequenzverschiebung des Streulichtes ist somit der Steigung des detektierten Phononastes proportional. In Festkörpern tritt im allgemeinen eine akustische Anisotropie, das heißt eine Richtungsabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit, auf.

Ein Maß für die Intensität des gestreuten Lichtes ist das Rayleigh- Verhältnis

$$R^* = 1/V \, d\sigma / d\Omega \quad (50)$$

Pol.	longitudinal	transversal 1	transversal 2
[001]	$\begin{pmatrix} p_{12} & 0 & 0 \\ 0 & p_{12} & 0 \\ 0 & 0 & p_{12} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & p_{44} & 0 \\ p_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & p_{44} \\ 0 & 0 & 0 \\ p_{44} & 0 & 0 \end{pmatrix}$
[011]	$\begin{pmatrix} p_{11}+p_{12} & 2p_{44} & 0 \\ 2p_{44} & p_{11}+p_{12} & 0 \\ 0 & 0 & 2p_{12} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} p_{11}-p_{12} & 0 & 0 \\ 0 & p_{12}-p_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & p_{44} \\ 0 & 0 & p_{44} \\ p_{44} & p_{44} & 0 \end{pmatrix}$
[111]	$\begin{pmatrix} p_{11}+2p_{12} & 2p_{44} & 2p_{44} \\ 2p_{44} & p_{11}+2p_{12} & 2p_{44} \\ 2p_{44} & 2p_{44} & p_{11}+2p_{12} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{6} \begin{pmatrix} p_{11}-p_{12} & 0 & +p_{44} \\ 0 & p_{12}-p_{11} & -p_{44} \\ p_{44} & -p_{44} & 0 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} p_{11}-p_{12} & 2p_{44} & -p_{44} \\ 2p_{44} & p_{11}-p_{12} & -p_{44} \\ -p_{44} & -p_{44} & 2(p_{12}-p_{11}) \end{pmatrix}$

Tab. 9:

Streutensoren für die Brillouin-Streuung an kubischen Kristallen

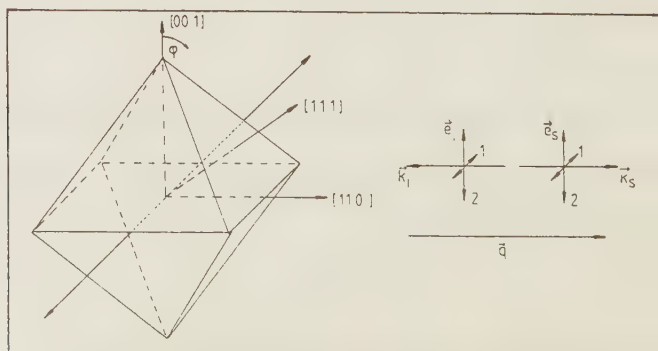
Tab. 10:

Intensität des Brillouin-Streulichts bei 180°-Streuung

Pol.	longitudinal	transversal 1	transversal 2
[001]	$pv^2 = C_{11}$	$pv^2 = C_{44}$	$pv^2 = C_{44}$
11	p_{12}	0	0
22	p_{12}	0	0
12	0	0	0
21	0	0	0
[011]	$2pv^2 = C_{11} + C_{12} + 2C_{44}$	$2pv^2 = C_{11} - C_{12}$	$pv^2 = C_{44}$
11	$p_{12}/2$	0	0
22	$(p_{11} + p_{12} - 2p_{44})/2$	0	0
12	0	0	0
21	0	0	0
[111]	$3pv^2 = C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}$	$3pv^2 = C_{11} - C_{12} + C_{44}$	$3pv^2 = C_{11} - C_{12} + C_{44}$
11	$(p_{11} + 2p_{12} - 2p_{44})$	0	$(p_{11} - p_{12} - 2p_{44})/3\sqrt{2}$
22	$(p_{11} + 2p_{12} - 2p_{44})$	0	$(p_{12} - p_{11} + 2p_{44})/3\sqrt{2}$
12	0	$(p_{11} - p_{12} - 2p_{44})/3\sqrt{2}$	0
21	0	$(p_{11} - p_{12} - 2p_{44})/3\sqrt{2}$	0

Abb. 6:

180°-Streugeometrie



mit $V =$ Streuvolumen
 $d\sigma/d\Omega =$ Wirkungsquerschnitt

Der Wirkungsquerschnitt ist von der Polarisierung des einfallenden und gestreuten Lichts ($\underline{e}_i$, $\underline{e}_s$) sowie der Ausbreitungs- und Polarisationsrichtung der angeregten Mode abhängig:

$$d\sigma/d\Omega \propto (\underline{e}_s \underline{\underline{I}} \underline{e}_i)^2 \quad (51)$$

Der Streutensor $\underline{\underline{I}}$ ist mit den elasto- optischen- oder Pockels-Konstanten verknüpft (27). In Tabelle (9) sind die Streutensoren für die reinen Moden kubischer Kristalle zusammengefaßt. Zur Berechnung der Streuintensitäten wurde die Nomenklatur verwendet, die in Abb.(6) illustriert ist: die Polarisation $\underline{e}_1$ ist parallel zur [110] - Richtung, die Polarisationsrichtung $\underline{e}_2$ ist senkrecht zu $\underline{e}_1$ und $\underline{q}$. Tabelle (10) zeigt das Produkt $(\underline{e}_s \underline{\underline{I}} \underline{e}_i)$ für einige ausgewählte Streuprozesse.

Es fällt auf, daß die Streuintensitäten der rein transversalen Moden nur in [111] - Richtung von Null verschieden sind. Das hat zur Folge, daß die beiden Schermoduln $1/2(C_{11}-C_{12})$ und C_{44} nicht direkt gemessen werden können, sondern nur die Kombination $C_{11}-C_{12}+C_{44}$. Zur Bestimmung eines vollständigen Satzes von elastischen Konstanten wurden die longitudinalen Moden in [100] - und [111] - Richtung sowie die (entarteten) transversalen Moden in [111] - Richtung gemessen.

5. 1. 4. Fehlerbetrachtung

Systematische Fehler entstehen durch den endlichen Öffnungswinkel des Streulichts, der zu einer Abweichung von der exakten 180°-Streugeometrie führt. Durch eine Dejustierung der Probe und den

endlichen Streuwinkel bedingt wird auch das Streulicht von Phononen detektiert, deren Ausbreitungsrichtung geringfügig von der gewünschten Richtung abweicht.

Der wesentliche Effekt der Streuwinkelunschärfe ist eine Verbreiterung der Brillouin- Linien, die jedoch unter der Nachweisgrenze lag. Die Abweichung von der gewünschten Ausbreitungsrichtung (4°) verursacht einen relativen Fehler von 0.3% für die longitudinalen Moden. Die transversalen Moden werden verbreitert, der Schwerpunkt der Brillouin- Linien bleibt jedoch im wesentlichen erhalten, so daß der Fehler auch hier 0.3% kaum überschreitet.

Ein weiterer Fehler wird durch die Nichtlinearität des piezoelektrischen Antriebs verursacht. Bei der Auswertung verschiedener Spektralbereiche ergeben sich daher unterschiedliche Werte für die Frequenzverschiebung. Die Fehler werden für die longitudinalen Moden auf 0.5%, für die transversalen Moden auf 0.8% geschätzt. Damit ergeben sich folgende Gesamtfehler:

$$v_l : \pm 0.8 \%$$

$$v_t : \pm 1,1 \%$$

Die elastischen Konstanten können dann mit folgender Genauigkeit angegeben werden:

$$\begin{aligned} C_{11} : \pm 1.6 \%, & \quad C_E : \pm 3.2 \%, \\ C_{12} : \pm 3.6 \%, & \quad C_T : \pm 2.3 \%, \\ C_{44} : \pm 2.5 \%, & \end{aligned} \quad (52)$$

Im Laufe einer Meßreihe sind die systematischen Abweichungen die gleichen. Die relative Genauigkeit ist daher größer als die angegebene Genauigkeit der Einzelmessung. Für die Temperaturkoeffizienten ist der Fehler etwa doppelt so hoch anzusetzen wie für die entsprechenden elastischen Konstanten.

5. 2. Das Ultraschall - Experiment

5. 2. 1. Versuchsaufbau

In einem Ultraschall-Experiment wurde die Schallgeschwindigkeit verschiedener Hexahalogenometallate in Abhängigkeit von Druck und Temperatur gemessen. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 7 gezeigt. Es wurde das Puls-Echo-Verfahren benutzt, bei dem die Laufzeit eines Ultraschall-Pulses durch eine Probe bekannter Dicke gemessen wird. Das Kernstück des Experiments ist der Pulsmodulator und -Verstärker. Durch Amplitudenmodulation werden aus der vom RF-Einschub kontinuierlich gelieferten Frequenz Wellenpakete von etwa $0.2 \mu\text{s}$ Dauer geformt. Ein Transducer, der aus piezoelektrischem Material besteht, wandelt die elektrische Spannung in eine mechanische um. Der Transducer ist mit einem geeigneten Bindemittel (Bonding) auf die Probe aufgeklebt. Der Ultraschall-Puls wird in die Probe eingekoppelt, eine elastische Welle läuft durch den Kristall und wird zwischen den beiden Enden hin- und herreflektiert. Es ist wichtig, daß die Probe zwei glatte parallele Oberflächen besitzt, um Änderungen von Laufrichtung und Form des eingekoppelten Wellenpakets zu verhindern. Außerdem müssen die Dimensionen der Probe groß gegen die Abmessungen des Transducers sein.

Bei jeder Reflexion des Ultraschall-Pulses an der Grenzfläche Probe-Transducer wird ein geringer Teil der Energie ausgekoppelt. Der im Transducer entstehende Puls wird verstärkt und auf dem Bildschirm eines Oszillographen sichtbar gemacht.

Auf diese Weise entsteht eine Folge von Echos, die alle eine Weglängendifferenz von der doppelten Probendicke haben. Durch Messung der Zeitdifferenz zwischen zwei aufeinander folgenden Echos kann die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellenpakete bestimmt werden. Eine grobe Abschätzung kann über die Zeitskala des Oszillographen vorgenommen werden. Zur genauen Messung des zeitlichen Abstandes

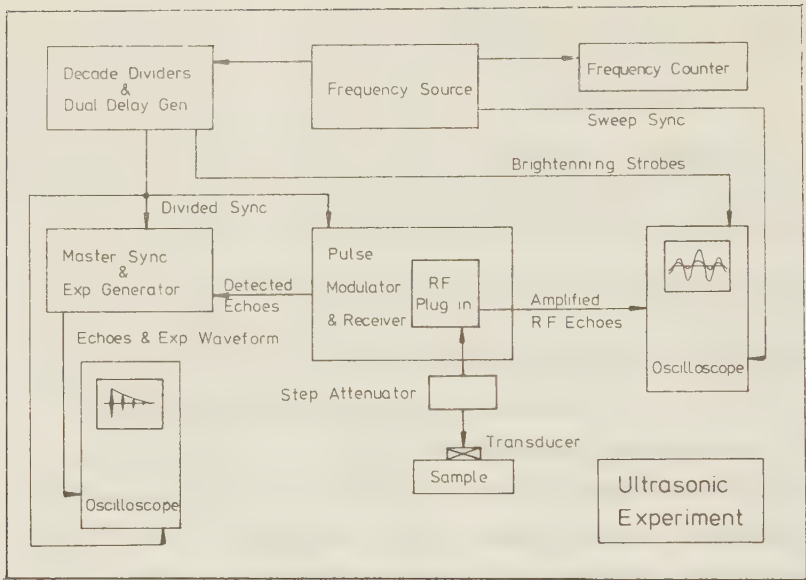


Abb. 7:
Versuchsaufbau für die Ultraschall - Experimente

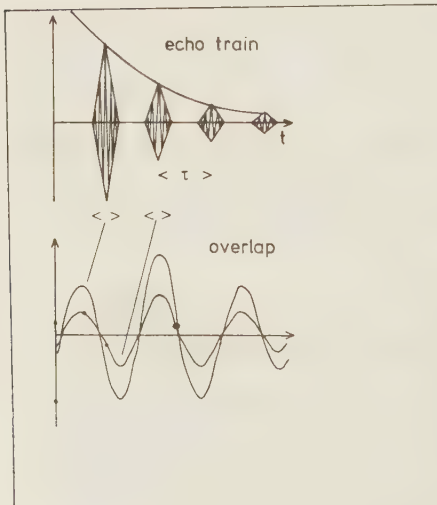


Abb. 8:
(a) Folge von Ultraschall-
Echos
(b) Überlappte Wellenpakete

dient das overlap-Verfahren. Dabei wird der Oszillograph genau mit der Frequenz getriggert, die der Laufzeitdifferenz Δt zweier aufeinander folgender Echos entspricht:

$$f_{\text{trig}} = 1 / \Delta t \quad (53)$$

Diese Frequenz wird von einem Frequenzgenerator geliefert, der dazu an den Triggereingang des Oszillographen angeschlossen wird. Die Frequenzquelle liefert außerdem ein Signal an einen "dual delay generator and decade divider". Dieses Gerät hat zwei Aufgaben: Die Eingangsfrequenz wird hier durch einen einstellbaren Faktor 10^n dividiert. Diese dividierte Frequenz bestimmt die Wiederholungsrate der in die Probe eingekoppelten Pulse. Gleichzeitig wird ein Signal für den z-Eingang des Oszillographen erzeugt. Die Echos, die in einem bestimmten zeitlichen Bereich nach der Einkopplung eines Pulses detektiert werden, werden in ihrer Intensität auf dem Bildschirm verstärkt. Mit dem delay generator kann der Abstand und die Länge von zwei solcher Bereiche eingestellt werden. Wählt man diese Bereiche so, daß sie jeweils ein Echo umfassen, und triggert man den Oszillographen genau mit der Frequenz f_{trig} , so liegen auf dem Bildschirm genau diese beiden Echos übereinander. Durch Feineinstellung der Triggerfrequenz werden die Echos "überlappt". Bei Änderung der Laufzeit wird dann die Frequenz entsprechend korrigiert. Die relative Genauigkeit der Laufzeitmessung beträgt 10^{-5} . Aus der Triggerfrequenz kann die Schallgeschwindigkeit leicht ausgerechnet werden:

$$v_s = 2 \cdot d / \Delta t = 2 \cdot d \cdot f_{\text{trig}} \quad (54)$$

mit v_s = Schallgeschwindigkeit
 d = Dicke der Probe

5. 2. 2. Messung der Dämpfung

Die Dämpfung von Ultraschall-Wellen wurde auf verschiedene Arten gemessen. Bei schwacher Dämpfung wird der detektierten Echofolge eine vom Exponentialgenerator erzeugte Exponentialfunktion überlagert, deren Zeitkonstante ein direktes Maß für die Dämpfung ist. Die korrekte Überlagerung von Echofolge und Exponentialfunktion wird am Oszillographen überprüft. Läßt sich die Einhüllende der Echofolge nicht als Exponentialfunktion darstellen, so ist dies in den meisten Fällen ein Zeichen für nicht genügend parallele Probenflächen.

Bei starker Dämpfung der detektierten Echos, wie sie z. B. bei sehr dicken Proben oder in der Nähe struktureller Phasenumwandlungen erwartet wird, kann es vorkommen, daß nur noch ein oder zwei Echos sichtbar sind. In diesem Fall wird die Höhe des ersten Echos als Maß für die Dämpfung verwendet.

Eine andere Möglichkeit ist der Einsatz von Stufenattenuatoren zwischen Transducer und Verstärker. Zu Beginn des Experiments werden die vom Transducer kommenden Signale um einen bestimmten Betrag (z.B. 40dB) gedämpft, und das erste Echo wird mit dem Verstärker auf eine bestimmte Höhe eingestellt. Ein Anstieg der Dämpfung in der Probe kann durch Entfernung von Dämpfungsgliedern aus dem Stromkreis kompensiert und damit gemessen werden.

Die beiden letzten Verfahren sind nur für Relativmessungen der Dämpfung geeignet. Sie wurden allerdings nur dann eingesetzt, wenn eine Fortsetzung des Experiments mit dem ersten Verfahren nicht mehr möglich, der Absolutwert der Dämpfung bei einer bestimmten Temperatur aber bekannt war.

5. 2. 3. Druckeinrichtungen

Zur Bestimmung der Druckgradienten der SOEC wurden hydrostatische Drucke bis 0.6 GPa (6 kBar) verwendet.

Die Druckzelle besteht im wesentlichen aus einem Stahlzylinder von 15 cm Durchmesser und 10 cm Höhe mit einer durchgehenden Bohrung von 2.5 cm. In diese Bohrung werden von unten und oben Stahlkolben eingesetzt und mit O-Ringen abgedichtet. Die Druckzelle befindet sich in einem Stahlschrank.

Der untere Kolben liegt auf dem Boden auf, der obere kann mit einer hydraulischen Presse auf- und abbewegt werden. Am oberen Kolben befestigt sind der Probenhalter, eine Spule aus Mangandraht zur Messung des Drucks und ein Thermoelement zur Bestimmung der Temperatur im Probenraum. Der Probenraum hat eine Größe von etwa 20 cm³. Als Druckmedium dient ein Spezialöl, bei Raumtemperatur kann auch Rhizinusöl verwendet werden. Der Druck wird über den Widerstand des Mangan-Drahtes bestimmt. Es gilt:

$$R(p) = R(0) (1 + 2.4 \cdot 10^{-6} \text{ Bar}^{-1} \cdot p) \quad (55)$$

$$R(T) = R(T_0) (1 + 10^{-7} \text{ K}^{-1} (T - T_0)) \quad (56)$$

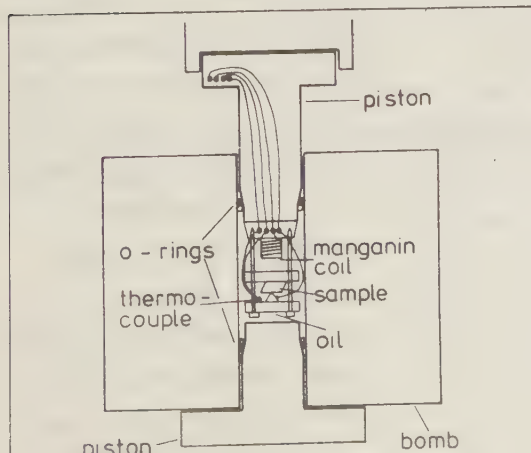


Abb. 9:
Druckzelle für Ultra-
schallmessungen un-
ter hydrostatischem
Druck

Der Druck wird in 0.1 kBar-Schritten erhöht. Nach jeder Druckänderung dauert es mindestens 10 min, bis das thermische Gleichgewicht in der Probe wieder erreicht ist.

Die Druckzelle kann bis etwa -15°C gekühlt werden. Dazu wird ein zylinderförmiger Kupfermantel, auf den eine Kühlschlange aufgelötet ist, um die Zelle gelegt und angeschraubt. Als Kühlmittel dient ein Äthylenglykol-Wasser-Gemisch. Mit einem Thermoelement wird die Temperatur zwischen Zelle und Mantel gemessen und durch Regelung des Kühlmittelflusses konstant gehalten. Die Temperaturschwankungen betragen maximal 0.2 K, im Innern der Zelle weniger als 0.1 K.

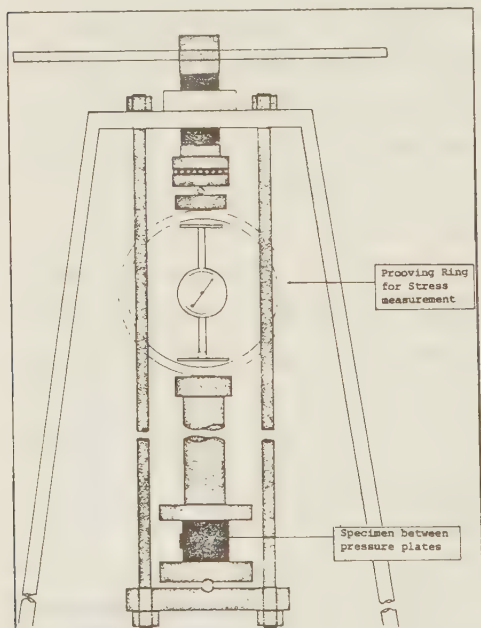


Abb. 10:
Druckzange für Messungen
unter axialem Druck

Mit der in Abb.(10) gezeigten Presse wurden Experimente unter axialem Druck durchgeführt. Es können Kräfte bis 10^4 N ausgeübt werden; um meßbare Änderungen der Schallgeschwindigkeit zu erzeugen, genügt jedoch ein Bruchteil davon. Die Kraft wird mit einer Flügelschraube eingestellt und über einen Prüfring auf die Probe übertragen. Die Deformation des Prüfrings wird mit einer Meßuhr gemessen, daraus die Kraft berechnet.

Die Probe muß exakt die Form eines Quaders haben. Eine andere Geometrie ist nicht

möglich, denn um eine definierte Kombination von SOEC und TOEC zu messen, muß die Druckrichtung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der elastischen Welle und senkrecht oder parallel zu ihrer Polarisation sein. Um ein Verkippen der Probe zwischen den beiden Platten zu verhindern, sind oberhalb des Prüfrings und unterhalb der Probe zwei Stahlkugeln angebracht, die dafür sorgen, daß der Druck immer senkrecht zur Probenoberfläche ausgeübt wird.

In einem Badkryostaten kann die Presse leicht bis -20°C abgekühlt werden, so daß Untersuchungen in der Nähe der Phasenumwandlungen von K_2SnCl_6 möglich waren.

5. 2. 4. Fehlerbetrachtung

Die absolute Genauigkeit bei der Bestimmung der Schallgeschwindigkeit mit dem overlap-Verfahren liegt in der Größenordnung 3%. Die gemessene Frequenz kann zwar sehr viel genauer angegeben werden, aber wenn die Echos um einen Wellenzug falsch überlappt werden, mißt man eine Frequenz, die um einige Prozent zu hoch oder zu niedrig ist.

Die relative Genauigkeit, und darauf kommt bei den vorliegenden Experimenten an, ist mit 10^{-5} sehr viel größer. Die Druckgradienten können auf etwa 1.5% genau angegeben werden, die Temperaturkoeffizienten der symmetrieadaptierten elastischen Konstanten auf etwa 6%. Dies ist auch die Genauigkeit der aus den hydrostatischen Druckexperimenten bestimmten Kombinationen von elastischen Konstanten 3. Ordnung. Für die TOEC ergeben sich folgende Fehlergrenzen:

$$C_{111}, C_{112} : \pm 6\%$$

$$C_{144} : \pm 10\%$$

$$C_{155}, C_{456}, C_{123} : \pm 15\%$$

(57)

5. 3. Probenpräparation

5. 3. 1. Herstellung der Pulverproben

K_2ReCl_6 und K_2PtBr_6 wurden pulverförmig bei Heräus (Hanau), $(NH_4)_2PtBr_6$ bei Degussa (Hanau) gekauft. Alle anderen untersuchten Substanzen wurden selbst synthetisiert. Dabei wurden zwei verschiedene Verfahren angewendet:

a) K_2SnCl_6 , K_2SnBr_6 , $(NH_4)_2SnBr_6$ und Rb_2SnBr_6 nach der Reaktion:



Das Alkalihalogenid AX wird dabei in Form einer gesättigten wässrigen Lösung der Hexahalogenostannatsäure zugefügt. Als Ergebnis erhält man eine gesättigte saure Lösung der gewünschten Substanz, in welcher sich feinkörniges weißes (Chlor-Verbindungen) oder gelbes (Brom-Verbindungen) Pulver niederschlägt. Die Lösung wird dekantiert und kann zur Kristallzucht verwendet werden. Der Niederschlag braucht bei sofortiger Verwendung nicht getrocknet zu werden, sondern kann in 0.1 - 1n HCl wieder gelöst werden.

b) Bei $(NH_4)_2TeBr_6$ wurde folgende Reaktion benutzt:



Die Herstellung von K_2SeBr_6 erfolgte analog. Das Alkalihalogenid muß wieder in Form einer wässrigen Lösung vorliegen.

Die Konsistenz des Endprodukts ist die gleiche wie beim ersten Verfahren. Bei der Herstellung einer gesättigten Lösung zur Kristallzucht ist darauf zu achten, daß der Säuregehalt hoch genug ist ($\geq 2n$ HCl bzw. HBr).

5. 3. 2. Präparation der Einkristalle

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Brillouin- und Ultraschall-Experimente wurden an Einkristallen durchgeführt. Kleine Einkristalle guter Qualität mit einer Kantenlänge von etwa 0.5 - 3 mm erhält man durch langsames Verdampfen der sauren wässrigen Lösung aus einer Petrischale. Die Zuchtdauer beträgt 3 bis 10 Tage je nach Verdampfungsrate und Löslichkeit des Pulvers. Die Kristalle haben die Form von Oktaedern. Die Oktaederflächen sind [111] - Flächen. Es kommt häufig vor, daß eine Oktaederspitze abgeschnitten und durch eine gut ausgebildete [100] - Fläche ersetzt wird. Die Konsistenz dieser Proben ist für die Brillouin-Streuung ideal, weil

- a) die Probengröße ausreicht. ($d \geq 0.5$ mm),
- b) die notwendigen Kristallflächen ausgebildet sind ([111] und [100] - Flächen),
- c) die Ebenheit der Flächen in der Regel besser ist als durch Polieren erreichbar.

Zur Durchführung von Ultraschall-Experimenten werden Einkristalle mit einem Durchmesser von mindestens 4 mm und einer Dicke von etwa 3 mm benötigt. Einige der auf die im letzten Absatz beschriebene Art gezogenen Kristalle hatten die erforderliche Größe. In der Regel mußte die auf dem Boden des Zuchtgefäßes aufliegende Probenfläche nachgeschliffen werden. Die Proben werden mit doppelt-klebendem Klebeband auf einen Edelstahlblock aufgeklebt und auf einer Glasscheibe geschliffen. Der Stahlblock hat die Form einer dicken Schraube ($\phi = 3$ cm) mit feinem Gewinde, auf deren vorderen Ende die Probe befestigt ist. Mit einer "Mutter" wird der Abstand zur Schleiffläche eingestellt und mit einer Kontermutter fixiert. Die Flächen senkrecht zur Laufrichtung der Ultraschall-Pulse waren bis auf 3 μ m parallel. Zum Schleifen der Proben wurde Siliziumkarbid verschiedener Körnung (400 bis 1200) und wasser-freies Petroleum verwendet.

Für Experimente mit uniaxialem Druck müssen die Proben die Form von Quadern mit parallelen orthogonalen Flächen haben. Zur Zucht der bei diesen Untersuchungen verwendeten Kristalle werden kleine Exemplare an einem Goldfaden befestigt und in ein größeres Zuchtgefäß ($V = 1.5$ l) gehängt. Durch Verdampfen des Lösungsmittels bei 35°C unter gleichzeitigem Rühren der Lösung wurden Einkristalle mit bis zu 2 cm Kantenlänge gezogen. Auch auf dem Boden des Zuchtgefäßes wuchsen Kristalle bis 1.5 cm Kantenlänge. Aus diesen Rohlingen wurden durch Schleifen geeignete Proben herauspräpariert. Versuche, die Kristalle zu spalten oder zu schneiden, scheiterten. Die uniaxialen Druckexperimente wurden an Kristallen mit $[100]$, $[011]$ und $[01\bar{1}]$ - Flächen, sowie $[111]$, $[11\bar{2}]$ und $[1\bar{2}1]$ - Flächen durchgeführt.

6. Ergebnisse: Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten

6. 1. Brechzahlen der Hexahalogenometallate

Zur Berechnung der elastischen Konstanten aus der Brillouin-Verschiebung ist die Kenntnis der Brechzahl und der Dichte des untersuchten Kristalls erforderlich. Die Dichte der Verbindungen Rb_2SnBr_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{TeBr}_6$ und K_2SeBr_6 wurde aus der Gitterkonstanten und dem Molekulargewicht berechnet, da keine direkte Messung bekannt war.

Die Brechzahl der untersuchten Hexahalogenometallate wurde bisher nur in drei Fällen (K_2SnCl_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ und K_2ReCl_6) gemessen. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, die Brechzahl der übrigen untersuchten Verbindungen selbst zu bestimmen. Die Messungen bei Raumtemperatur wurden unter dem Mikroskop vorgenommen. Kleine Kristallite wurden in eine Immersionsflüssigkeit eingebracht. Dann wurde die Übereinstimmung der Brechzahlen von Flüssigkeit und Probe überprüft. Es standen Immersionsflüssigkeiten der Firma Cargille zur Verfügung. Die Abstufung war bis $n=1.7$ $\Delta n=0.002$, darüber 0.01. Proben, deren Brechzahl über 2.1 lag, wurden in einer erstarrten Schmelze von Schwefel und Selen untersucht, deren Brechzahl in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bekannt ist (28). K_2SeBr_6 zersetzte sich während dieser Untersuchungen bereits nach kurzer Zeit, so daß eine genaue Angabe der Brechzahl nicht möglich ist. Sie liegt jedoch mit Sicherheit zwischen den Werten von K_2PtBr_6 und $(\text{NH}_4)_2\text{TeBr}_6$ und wahrscheinlich etwas näher zum letzteren hin. Für K_2SnBr_6 wurde trotz der bei Raumtemperatur nicht kubischen Struktur nur ein Wert angegeben, weil die Richtungsanisotropie unterhalb der Nachweisgrenze lag.

Substanz	n	Substanz	n
$(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$	1.851 ± 0.003	K_2PtBr_6	2.11 ± 0.01
Rb_2SnBr_6	1.825 ± 0.003	K_2OsBr_6	1.840 ± 0.003
$(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$	2.10 ± 0.03	K_2SnBr_6	1.825 ± 0.002
K_2ReBr_6	1.980 ± 0.001	$(\text{NH}_4)_2\text{TeBr}_6$	2.17 ± 0.02
K_2OsBr_6	1.860 ± 0.005	K_2SeBr_6	2.15 ± 0.03

Tab.11: Brechzahl einiger A_2BX_6 - Verbindungen bei Raumtemperatur

Bei temperaturabhängigen Untersuchungen der Brillouin - Streuung ist zu berücksichtigen, daß weder die Dichte noch die Brechzahl konstant sind. Experimentelle Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Brechzahl liegen bisher nicht vor. Die Temperaturabhängigkeit der Dichte konnte in einigen Fällen aus den Gitterkonstanten bei verschiedenen Temperaturen bzw. aus Messungen der thermischen Ausdehnung berechnet werden.

Mit Hilfe der Gladstone- Dale- Beziehung (29)

$$n(T) = 1 + k \rho(T) \quad (58)$$

ist es aber möglich, die Abhängigkeit der Brechzahl von der Dichte zu berechnen. Dabei ist

n = Brechzahl

k = spezifisches Brechungsvermögen

ρ = Dichte

Das spezifische Brechungsvermögen eines Festkörpers, das in der Gladstone- Dale- Beziehung als temperaturunabhängig angenommen wird, läßt sich aus dem spezifischen Brechungsvermögen seiner

Komponenten bestimmen:

$$k = k_1 p_1 + k_2 p_2 + k_3 p_3 + \dots \quad (59)$$

Die p_i sind die Massenanteile der Komponenten.

Ein Vergleich mit Tabelle 11 zeigt, daß die Brechzahlen der farblosen Hexahalogenometallate, die aus dem spezifischen Brechungsvermögen der Konstituenten bestimmt wurden, bis auf 1% mit den experimentell gefundenen Daten übereinstimmen.

Zur Berechnung der elastischen Konstanten muß nicht der genaue Temperaturverlauf von n und ρ bekannt sein, sondern es genügt, die Temperaturabhängigkeit der Größe ρ / n^2 zu kennen.

Es gilt

$$\rho / n^2 = (k^2 \rho + 2 \frac{k}{n} + 1 / \rho)^{-1} \quad (60)$$

Eine Abschätzung zeigt, daß eine Dichteänderung von 3%, die in den Hexahalogenometallaten bei einer Temperaturänderung von 200 K erwartet wird (24), zu einer Änderung von ρ / n^2 von 0.4% führt. Zur Überprüfung der Gültigkeit der Gladstone- Dale- Beziehung bei Temperaturänderung wurde die Temperaturabhängigkeit der Brechzahl von K_2ReCl_6 gemessen. Dazu wurde die Ablenkung eines senkrecht auf ein K_2ReCl_6 - Prisma fallenden Lichtstrahls gemessen. Bei der verwendeten Nomenklatur (vergl. Abb. 11) gilt:

$$n = \frac{\sin (\alpha + \delta)}{\sin \delta} \quad (61)$$

Das Ergebnis ist in Abb.12 dargestellt.

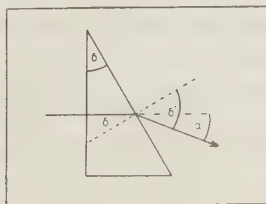


Abb. 11:
Strahlengang zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Brechzahl in K_2ReCl_6 .

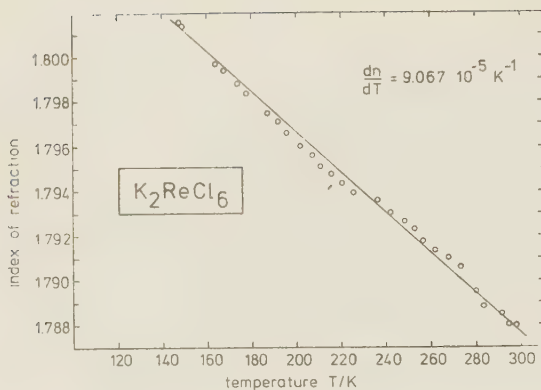


Abb. 12:
Temperaturabhängigkeit
der Brechzahl in
 K_2ReCl_6

Die Änderung der Brechzahl stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem überein, was bei Gültigkeit der Gladstone - Dale - Beziehung erwartet wird. Aus den Messungen der thermischen Ausdehnung (24) läßt sich für den Meßbereich $150 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ entnehmen

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} = (13 \pm 1) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad (62)$$

Setzt man dies in die Ableitung von Gleichung (58) ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dT} &= 0.788 (13 \pm 1) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \\ &= (10.2 \pm 0.8) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \end{aligned} \quad (63)$$

Experimentell bestimmt wurde

$$\frac{dn}{dT} = (9.1 \pm 0.9) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad (64)$$

Auf Grund dieses Ergebnisses wurden bei der Berechnung der elastischen Konstanten aller A_2BX_6 - Verbindungen immer die Raumtemperaturwerte von Dichte und Brechzahl eingesetzt. Der Fehler, der mit dieser Vereinfachung verbunden ist, ist für Temperaturen oberhalb 100 K kleiner als 0.4%.

6. 2. Raumtemperaturdaten und Temperaturkoeffizienten

Als Ausgangspunkt für die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten sollen zunächst die Raumtemperatur-Messungen an 9 Hexahalogenometallaten vorgestellt werden. Die elastischen Konstanten wurden aus den Brillouin-Verschiebungen der longitudinalen Moden in [100]- und [111]- Richtung sowie der transversalen Mode in [111]- Richtung errechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle (12) zusammengefaßt. Für K_2SnCl_6 , K_2ReCl_6 , $(NH_4)_2SnCl_6$ und $(NH_4)_2SnBr_6$ sind einige Literaturdaten hinzugefügt. Die elastischen Konstanten der übrigen Hexahalogenometallate wurden hier zum ersten Mal gemessen. Zum Vergleich sind die Werte der Alkalifluoride BaF_2 und CaF_2 , die die gleiche Kristallstruktur haben, angegeben.

Die Übereinstimmung mit den Literaturdaten ist im Rahmen der Fehlergrenzen gut. Etwas aus dem Rahmen fallen lediglich die Daten von Negita (²¹). Er gibt für $(NH_4)_2SnCl_6$ und K_2SnCl_6 C_{11} -Werte an, die um fast 20% unter denen liegen, die in dieser Arbeit gemessen wurden. Dies macht sich besonders in einem auffallend niedrigen Wert für $1/2(C_{11}-C_{12})$ bemerkbar. Die anderen Referenzen scheinen jedoch eher die hier vorgestellten Ergebnisse zu bestätigen.

Auch die elastischen Konstanten der übrigen Hexahalogenometallate, für die keine vergleichbaren Messungen vorliegen, weichen nur wenig voneinander ab. Zwei empirische Regeln können festgehalten werden:

Für eine Ammonium-Verbindung sind C_{11} und C_{44} größer, C_{12} dagegen kleiner als in der entsprechenden Kalium-Verbindung.

Der Einbau von Chlor statt Brom in den BX_6 -Oktaeder führt ebenfalls zu höherem C_{11} und C_{44} sowie zu kleinerem C_{12} .

Sample	Refractive Index	Density kg/m ³	C_{11} /GPa	C_{12} /GPa	C_{44} /GPa	C_E /GPa	C_A /GPa	K/TPa^{-1}	A
K_2SnCl_6	1.657	2710	19.7	11.4	8.4	4.2	14.2	70.4	2.0
b			19.23	11.17	8.37	4.03	13.89	72.16	2.08
d			15.6	10.2	8.7	2.7	12.0	83.3	3.22
K_2ReCl_6	1.788	3340	22.8	12.8	8.5	5.0	16.1	62.1	1.70
a			23.5	12.9	8.4	5.3	16.4	60.9	1.58
$(NH_4)_2SnCl_6$	1.690	2410	22.0	10.6	9.7	5.7	14.4	69.6	1.70
a			21.9	10.6	9.7	5.7	14.4	69.6	1.70
c			21.7	9.5	10.6	6.1	13.6	73.5	1.74
d			18.4	10.0	8.4	4.2	12.8	78.1	2.0
$(NH_4)_2SnBr_6$	1.861	3500	18.8	11.1	8.2	3.9	13.7	73.0	2.1
d			18.7	9.7	7.3	4.5	12.7	78.7	1.62
Rb_2SnBr_6	1.825	4250	19.0	10.4	8.3	4.3	13.3	75.2	1.92
K_2SeBr_6	2.15	3790	23.2	13.5	9.3	4.9	16.7	59.9	1.89
K_2PtBr_6	2.11	4660	21.6	12.0	8.5	4.8	15.2	65.8	1.77
$(NH_4)_2PtBr_6$	2.1	4265	22.1	11.6	9.0	5.3	15.1	66.2	1.70
$(NH_4)_2TeBr_6$	2.17	3360	17.6	9.9	7.0	3.8	12.5	80.1	1.84
BaF_2 (e)	1.474	4890	90.4	40.6	25.3	24.9	57.2	17.5	1.02
CaF_2 (e)	1.434	3180	164	44	34	60	84	11.9	0.57
$C_E = 1/2(C_{11} - C_{12})$ $C_A = 1/3(C_{11} + 2C_{12})$ $A = C_{44}/C_E$									a) Henkel 1980 ¹³ b) Haussühl 1981 ³⁰ c) Nriyana 1967 ³¹ d) Negita 1982 ²¹ e) Wong & Schuele 1968 ³²

Tab. 12: Elastische Konstanten einiger Hexa-
halogenometallate bei Raumtemperatur
(Symbole siehe Seite IV)

Für alle untersuchten A_2BX_6 - Verbindungen gilt

$$C_{11} > C_{12} > C_{44} \quad (65)$$

Die Cauchy- Relation $C_{12} = C_{44}$ ist daher nicht erfüllt. Die elastische Anisotropie eines kubischen Kristalls wird gewöhnlich durch den Anisotropiefaktor $A = 2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$, das Verhältnis der beiden Schermoduln, ausgedrückt. Alle untersuchten A_2BX_6 - Verbindungen sind bei Raumtemperatur elastisch anisotrop. Der Anisotropiefaktor liegt in der Größenordnung 1.7 bis 2.0. Bei K_2SnCl_6 ist allerdings schon der Einfluß des Phasenübergangs bei $T_c = 262$ K bemerkbar. Durch die Kopplung an die weiche optische Mode wird $1/2(C_{11}-C_{12})$ renormiert. Da C_{44} nicht beeinflußt wird, nimmt der Anisotropiefaktor A einen ungewöhnlich hohen Wert an. Auf den Mechanismus der Kopplung wird in einem späteren Abschnitt noch genauer eingegangen. In geringerem Maße ist der Einfluß der Phasenumwandlung auch bei $(NH_4)_2TeBr_6$ und K_2PtBr_6 zu spüren, da diese Verbindungen ebenfalls schon bei Raumtemperatur Abweichungen vom "normalen" Temperaturverhalten der elastischen Konstanten zeigen, die sich besonders im Anisotropiefaktor bemerkbar machen.

Die Temperaturkoeffizienten $\partial C_{ij}/\partial T$ der elastischen Konstanten in der kubischen Phase wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Brillouin- Verschiebungen berechnet. Ausgehend von 300 K wurden die Proben je nach Lage der Phasenumwandlung geheizt oder gekühlt. Der Meßbereich erstreckte sich über mindestens 100 K in Schritten von etwa 10 K. Die Meßpunkte wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate durch ein lineares Temperatur- Verhalten angefitet.

	C_{11} MPa/K	T_{11} $10^3/K$	C_{12} MPa/K	T_{12} $10^3/K$	C_{44} MPa/K	T_{44} $10^3/K$	C_E MPa/K	T_E $10^3/K$	C_A MPa/K	T_A $10^3/K$	κ 1/GPaK	T_κ $10^3/K$
K_2SnCl_6	-12.4	-0.66	-9.79	-1.03	-5.24	-0.69	-1.32	-0.29	-10.7	-0.85	+67.7	+0.85
K_2ReCl_6	-27.0	-1.18	-12.6	-0.98	-3.35	-0.36	-7.19	-1.44	-17.4	-1.09	+67.0	+1.09
$(NH_4)_2SnCl_6$	-27.3	-1.25	-10.5	-1.35	-11.6	-1.21	-6.4	-1.14	-18.7	-1.30	+90.4	+1.30
$(NH_4)_2NbBr_6$	-11.6	-0.62	10.5	-0.94	-6.22	-0.76	-0.56	-0.15	-10.9	-0.80	+58.0	+0.80
$(NH_4)_2TeBr_6$	-11.3	-0.64	-10.1	-1.02	-6.28	-0.90	-0.56	-0.15	-10.5	-0.84	+67.4	+0.84
K_2PtBr_6	-21.0	-0.97	-13.8	-1.14	-9.16	-1.08	-3.64	-0.76	-16.2	-1.06	+69.8	+1.06
$(NH_4)_2PtBr_6$	-14.8	-0.67	-8.39	-0.72	-5.94	-0.66	-3.18	-0.60	-10.5	-0.70	+46.1	+0.70
BaF_2	-20.1	-0.22	-12.8	-0.31	-7.23	-0.29	-3.66	-0.15	-15.2	-0.27	+4.64	+0.27
CaF_2	-32.0	-0.19	-11.2	-0.24	-12.3	-0.36	-10.4	-0.18	-18.2	-0.21	+2.43	+0.21

Tab. 13: Temperaturkoeffizienten der elastischen Konstanten bei Raumtemperatur

Die Steigung gibt den Temperaturkoeffizienten an. Die logarithmischen Temperaturkoeffizienten

$$T_{ij} = \frac{1}{C_{ij}} \frac{\partial C_{ij}}{\partial T} \quad (66)$$

wurden bei 300 K bestimmt. Die Daten für 7 kubische Hexahalogenometallate sind in Tab.(13) angegeben. Zum Vergleich sind die entsprechenden Daten für BaF_2 und CaF_2 (³²) hinzugefügt.

Alle Hexahalogenometallate haben weit oberhalb der Phasenumwandlung einen negativen Temperaturkoeffizienten. Ein Vergleich der untersuchten Proben läßt einige Regelmäßigkeiten erkennen. Es gilt:

$$\frac{\partial C_{11}}{\partial p} > \frac{\partial C_{12}}{\partial p} > \frac{\partial C_{44}}{\partial p} \quad (67)$$

$$T_{12} > T_{11} > T_{44} \quad \text{Ausnahme ist } K_2ReCl_6: T_{12} > T_{11} \quad (68)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial p} > \frac{\partial C_T}{\partial p} > \frac{\partial C_E}{\partial p} \quad \text{Ausnahme ist } K_2ReCl_6: \frac{\partial C_E}{\partial p} > \frac{\partial C_T}{\partial p} \quad (69)$$

Für die logarithmischen Ableitungen der symmetrieadaptierten elastischen Konstanten läßt sich keine allgemeingültige Regel aufstellen.

Mit Ausnahme von $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ liegen die Temperaturkoeffizienten des Kompressionsmoduls sehr nahe beisammen.

Die Temperaturkoeffizienten der A_2BX_6 -Verbindungen liegen in der gleichen Größenordnung wie die von BaF_2 und CaF_2 . Da die elastischen Konstanten der beiden Fluoride jedoch größer sind, liegen ihre logarithmischen Temperaturkoeffizienten entsprechend niedriger.

6. 3. Elastische Anomalien: K_2ReCl_6

6. 3. 1. Literaturdaten über die Phasenumwandlungen in K_2ReCl_6

Eines der am besten untersuchten Systeme aus der Gruppe der Hexahalogometallate ist K_2ReCl_6 . Es besitzt bei Raumtemperatur Anti-fluoritstruktur (O_h^{5-}). Die Gitterkonstante ist $a = 0.9840 \text{ nm}$ (³⁴). Phasenumwandlungen in K_2ReCl_6 wurden bereits von Busey et al (³⁵) gefunden, die die spezifische Wärme von 7 K bis 320 K gemessen haben. Sie fanden vier Maxima von C_p bei 11.9 K, 76.05 K, 103.04 K und 110.9 K, die sie auf kooperative Phasenumwandlungen zurückführten. Durch Messung der magnetischen Suszeptibilität konnte der Übergang bei 11.9 K als eine Umwandlung von einer paramagnetischen Phase in eine antiferromagnetische Phase identifiziert werden. Die Natur der drei anderen Übergänge blieb unklar.

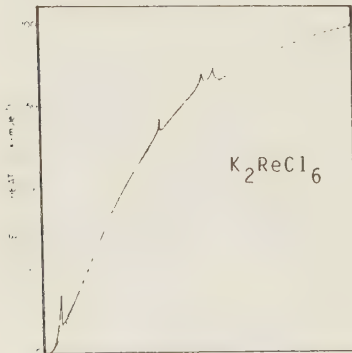


Abb. 13:
Spezifische Wärme von
 K_2ReCl_6 (nach Busey et al)

O'Leary und Wheeler (³⁶) entwickelten auf der Grundlage ihrer experimentellen Ergebnisse eine Theorie, die die beiden strukturellen Phasenübergänge bei 111 K und 103 K erklärte.

Röntgenuntersuchungen an K_2ReCl_6 - Einkristallen zeigten eine te-

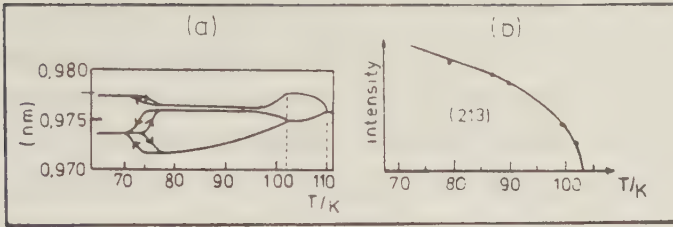


Abb. 14: (a) Aufspaltung der Gitterkonstanten von K_2ReCl_6
 (b) Überstrukturreflexe unterhalb T_{c2}
 (nach O'Leary und Wheeler)

tragonale Aufspaltung der Gitterkonstanten unterhalb von 111 K mit einem Molekül pro Einheitszelle. Bei weiterer Abkühlung der Probe wird eine weitere Strukturänderung beobachtet, die zu einer Symmetrieebnenminderung unterhalb von 103 K führt. Das Auftauchen von Überstrukturreflexen im Röntgenspektrum unterhalb von 103 K deutet auf eine Vervielfachung der Elementarzelle im reellen Raum hin.

Der Übergang bei 76 K zeigt eine starke Hysterese und sollte deshalb erster Ordnung sein. Die Struktur unterhalb dieser Phasenumwandlung ist bisher nicht bekannt, ebenso wie die strukturelle Symmetrie unterhalb des magnetischen Übergangs bei 11.9 K.

Im folgenden sollen nur noch die beiden Phasenübergänge bei $T_{c1} = 111$ K und $T_{c2} = 103$ K betrachtet werden. Es wird der Einfluß der kritischen Mode auf das elastische Verhalten in der kubischen Phase untersucht. Aus den Ergebnissen sollen Rückschlüsse gezogen werden auf die strukturelle Symmetrie zwischen T_{c1} und T_{c2} .

Für diese beiden Umwandlungen werden die Ergebnisse der Röntgenstreuung durch NQR- Daten der gleichen Autoren unterstützt. In der Phase zwischen T_{c1} und T_{c2} werden zwei Absorptionslinien

beobachtet, was auf zwei nicht äquivalente Chlor- Plätze hindeutet. Ein solcher Fall könnte eintreten, wenn die ReCl_6 - Oktaeder um eine vierzählige Achse gedreht werden. Die Chloratome auf der Drehachse sehen dann einen anderen Gradienten des kristallelektrischen Feldes als die gedrehten Atome. Das Intensitätsverhältnis von 2:1 wäre auf diese Art ebenfalls zu erklären. Die dreifache Aufspaltung unterhalb von T_{c2} läßt auf drei nicht äquivalente Chlor- Plätze und damit auf eine höchstens orthorhombische Struktur schließen.

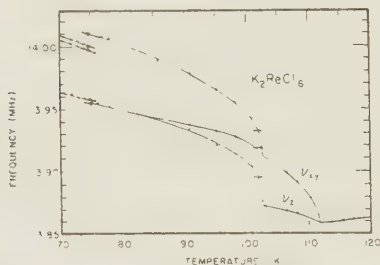
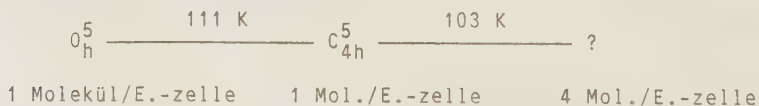


Abb. 15:
Aufspaltung der NQR-
Linien in K_2ReCl_6

O'Leary und Wheeler kamen aufgrund der vorliegenden Meßergebnisse und umfangreicher gitterdynamischer Rechnungen zu dem Schluß, daß die beiden Phasenumwandlungen bei T_{c1} und T_{c2} von einem weichen optischen Phonon getrieben werden und identifizierten es als die ReCl_6 - Rotationsmode. Nach ihrer Theorie wird die Mode zunächst am Γ -Punkt und danach am X-Punkt weich. Dies führt zu folgender Strukturänderung:



Die höchste mit den Röntgen- und NQR- Messungen zu vereinbarende Punktgruppe unterhalb von T_{c2} wäre C_{2h}^5 .

In der Folge wurden die Druckabhängigkeit der NQR-Frequenz (37), der Ordnungsparameter unterhalb von T_{C1} (38) sowie die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnung (24) gemessen. 1978 gelang es, die soft mode direkt mit inelastischer Neutronenstreuung nachzuweisen (14). Es wurde gezeigt, daß der gesamte Phononzweig auf dem Weg $r-X$ weich wird. Die Dispersion liegt innerhalb der Fehlergrenzen des Experiments. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß das Phonon zunächst im Zentrum der Brillouinzone kondensiert und den Übergang bei 111 K treibt. Das Zonenrand-Phonon kondensiert bei T_{C2} . Diese Interpretation ist aufgrund der angegebenen Fehlerbalken jedoch nicht eindeutig. Auch der Hinweis auf neue Bragg-Reflexe am X-Punkt unterhalb von T_{C2} kann nicht ganz überzeugen, da die Intensität der Peaks stark temperaturabhängig ist und eine Angabe über die Genauigkeit der gemessenen Temperatur fehlt. Bei nachfolgenden Raman-Experimenten (39) wurde gezeigt, daß sich die $\chi_{A_{2g}}$ -Komponente und die tieferliegende $r_{T_{1g}}$ -Komponente der Rotationsmode innerhalb des Meßbereichs ($T < 80$ K) nicht überschneiden, was dafür spricht, daß der Übergang bei 103 K der r -Punkt-Übergang ist.

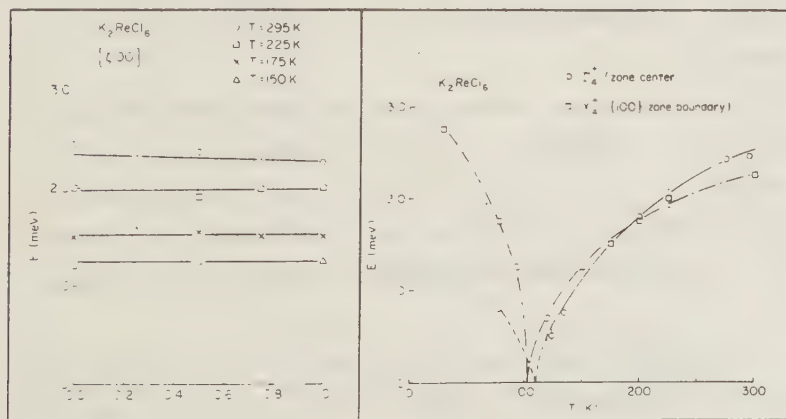


Abb. 16: Ergebnisse der inelastischen Neutronenstreuung an der weichen Rotationsmode von K_2ReCl_6 (nach Lynn)

Da die beiden Moden jedoch wegen ihrer geringen Energie in der Nähe der Phasenübergänge in der Flanke der Rayleigh - Linie verschwinden, ist auch diese Aussage nicht gesichert.

Nach den bisherigen Erkenntnissen ist es sicher, daß die beiden Phasenübergänge bei T_{C1} und T_{C2} von der weichen Oktaeder - Rotationsmode getrieben werden. Nicht völlig geklärt ist dagegen die Reihenfolge der Umwandlungen. Es wird gezeigt werden, daß die Untersuchung des elastischen Verhaltens in der kubischen Phase dieses Problem lösen kann.

6. 3. 2. Ergebnisse der Brillouin - Streuung an K_2ReCl_6

Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten wurde im Temperaturbereich $107\text{ K} < T < 300\text{ K}$ untersucht. Wie schon bei der Bestimmung der Raumtemperaturdaten wurden die elastischen Konstanten aus den Brillouin - Verschiebungen der longitudinalen Moden in $[100]$ - und $[111]$ - Richtung sowie der transversalen Mode in $[111]$ -Richtung errechnet. Korrekturen für die Änderung der Dichte und der Brechzahl wurden aus den bereits dargelegten Gründen nicht durchgeführt.

Die symmetrieadaptierten Kombinationen der elastischen Konstanten sind in Abb.(17) dargestellt. Geht man von Raumtemperatur aus, so ist zunächst ein linearer Anstieg der elastischen Konstanten zu beobachten. Die Werte oberhalb von 150 K , bei $1/2(C_{11}-C_{12})$ oberhalb von 200 K , wurden zur Bestimmung der Temperaturkoeffizienten benutzt.

Der tiefste Meßpunkt liegt bei 107.8 K . Bei 107.3 K war die transversale Mode aufgespalten, ein Zeichen dafür, daß die Phasenum-

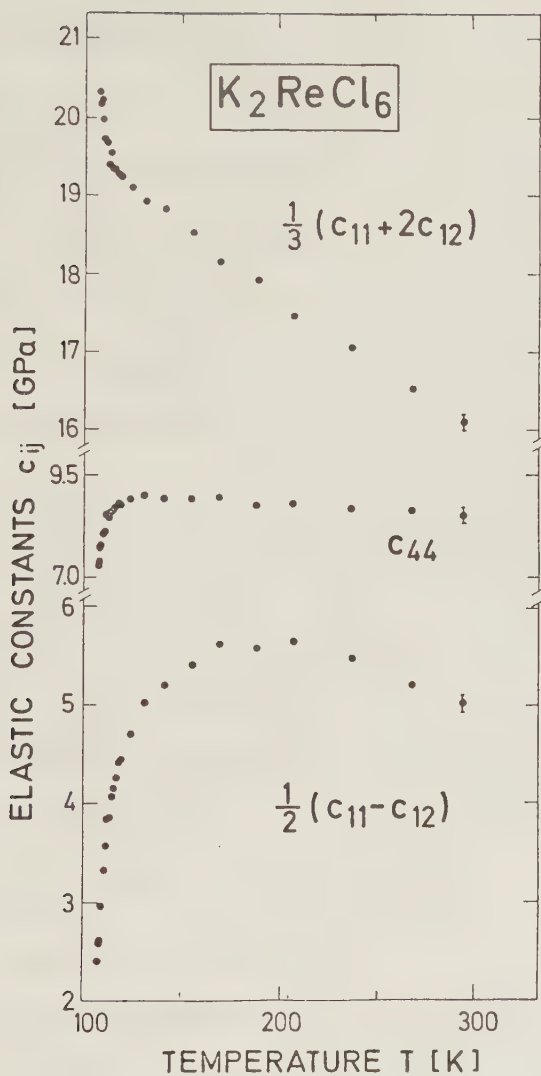


Abb. 17: Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten von K_2ReCl_6 in der kubischen Phase

wandlung stattgefunden hat. Diese Temperaturen sind am Wärmetauscher gemessen und liegen etwa 3-4 K unterhalb der Proben-temperatur.

$1/2(C_{11}-C_{12})$ erreicht ein Maximum bei etwa 200 K. Unterhalb dieser Temperatur ist der Temperaturkoeffizient positiv. Er nimmt kontinuierlich zu und erreicht schließlich einen Wert von etwa 0.35 GPa/K bei 108 K. Die Abnahme von $1/2(C_{11}-C_{12})$ beträgt gegenüber dem Maximum etwa 3.23 GPa oder 57%, gegenüber der aus dem Hochtemperaturverhalten extrapolierten "background"-Konstanten, die man in Abwesenheit der Phasenumwandlungen messen würde, sogar 3.96 GPa. Für die Bestimmung dieser Differenz wurde der tiefste Meßpunkt zugrunde gelegt.

C_{44} zeigt ebenfalls anomales Verhalten, allerdings in einem kleineren Temperaturbereich. Das Maximum wird bei etwa 135 K erreicht. Unterhalb dieser Temperatur ist der Temperaturkoeffizient von C_{44} ebenfalls positiv und erreicht bei 108 K mit 0.25 GPa/K seinen höchsten Wert. Gegenüber dem Maximum beträgt die Abnahme 1.65 GPa (18%), gegenüber der "background"-Konstanten 1.82 GPa. Der Kompressionsmodul $1/3(C_{11}+C_{12})$ ändert sich bis 108 K linear mit der Temperatur. In einem Bereich von etwa 3 K oberhalb des Phasenübergangs ist auch hier eine "Anomalie" zu beobachten, die sich in einer leichten Überhöhung der Meßwerte ausdrückt.

6. 3. 3. Diskussion der Meßergebnisse

6. 3. 3. 1. Mean Field - Approximation

Es soll versucht werden, das anomale Verhalten der elastischen Konstanten von $K_2\text{ReCl}_6$ mit Hilfe eines Modells zu erklären, das

die Kopplung des homogenen elastischen Verzerrungsfeldes an die kondensierende optische Mode berücksichtigt. Das wird zunächst im Rahmen einer mean - field - Approximation geschehen. Die MFA (40-41-42) kann Aussagen machen über die Differenz der elastischen Konstanten in der kubischen und tetragonalen Phase und über die Stärke der Kopplung zwischen akustischer und optischer Mode. Diese Kopplung muß bei der Betrachtung der freien Energie in Form eines Kopplungsterms berücksichtigt werden, der ebenso wie alle anderen Beiträge zur freien Energie in der kubischen Phase invariant sein muß gegenüber allen Symmetrioperationen der Raumgruppe O_h^5 . In der Sprache der Gruppentheorie heißt dies, das direkte Produkt der Darstellungen, nach denen die Kopplungsbeiträge transformieren, muß die Einsdarstellung enthalten. Die symmetrieadaptierten Verzerrungen transformieren in der kubischen Phase wie die irreduziblen Darstellungen A_{1g} , E_g und T_{2g} . Die weiche Rotationsmode transformiert wie T_{1g} . Es wurde gezeigt (13), daß eine bilineare Kopplung zwischen soft mode und elastischem Verzerrungsfeld aus Symmetriegründen nicht möglich ist. In niedrigster Ordnung kann die freie Energie Kopplungsterme enthalten, die linear in ϵ und quadratisch in Q sind. Die freie Energiedichte hat dann folgendes Aussehen:

$$\begin{aligned}
 F = F_0 &+ 1/2 a (Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2) + 1/4 b (Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2) \\
 &+ 1/2 c (Q_1^2 Q_2^2 + Q_2^2 Q_3^2 + Q_3^2 Q_1^2) \\
 &- g_A (Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2) \\
 &- g_E (2Q_3^2 - Q_1^2 - Q_2^2) \epsilon_2 + \sqrt{3} (Q_1^2 - Q_2^2) \epsilon_3 \\
 &- g_T (Q_2 Q_3) \epsilon_4 + (Q_3 Q_1) \epsilon_5 + (Q_1 Q_2) \epsilon_6 \\
 &+ 1/2 (C_A \epsilon_1^2 + C_E (\epsilon_2^2 + \epsilon_3^2) + C_T (\epsilon_4^2 + \epsilon_5^2 + \epsilon_6^2))
 \end{aligned}$$

mit

$$Q \equiv \langle Q \rangle$$

(70)

Dabei gilt:

$$\begin{aligned} C_A &= 1/3 (C_{11} + 2C_{12}), & C_E &= 1/2(C_{11} - C_{12}), & C_T &= C_{44} \\ \epsilon_A &= \epsilon_1 = (\epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33}) \\ \epsilon_E &= (\epsilon_2, \epsilon_3) = ((2\epsilon_{33} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22})/\sqrt{3}, (\epsilon_{11} - \epsilon_{22})) \\ \epsilon_T &= (\epsilon_4, \epsilon_5, \epsilon_6) = (\epsilon_{12}, \epsilon_{23}, \epsilon_{31}) \end{aligned} \quad (71)$$

Am Beispiel eines eindimensionalen Ordnungsparameters soll zunächst der weitere Gang der Rechnung skizziert und gezeigt werden, welche Ergebnisse erwartet werden können.

Im eindimensionalen Fall schreibt sich die freie Energie

$$F = 1/2 \chi^{-1} Q^2 - g \epsilon Q^2 + 1/2 C \epsilon^2. \quad (72)$$

Der Ordnungsparameter Q läßt sich in folgender Form angeben:

$$Q = Q_0 + \delta Q \quad (73)$$

wobei Q_0 der Mittelwert, δQ eine beliebige kleine Abweichung vom Mittelwert ist. Entwickelt man nun die freie Energie um Q_0 bis zur zweiten Ordnung, so findet man

$$\delta F = 1/2 \chi^{-1} \delta Q^2 - 2 g \epsilon Q_0 \delta Q + 1/2 C \epsilon^2 \quad (74)$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung für die freie Energie folgt

$$0 = \chi^{-1} \delta Q - 2 g \epsilon Q_0 \quad (75)$$

Löst man diese Gleichung nach δQ auf und setzt das Ergebnis in Gleichung (74) ein, erhält man

$$\delta F = 1/2 (C - 4 g^2 \chi Q_0^2) \epsilon^2 \quad (76)$$

Hier müssen zwei Fälle unterschieden werden:

a) $T > T_c$

Dann gilt

$$Q_0 = 0$$

$$C' = C - 4 g^2 \chi Q_0^2 = C \quad (77)$$

b) $T < T_c$

Aus der Landau- Theorie ist bekannt:

$$\chi^{-1} = \alpha/b (T - T_c)$$

$$Q_0^2 = \alpha (T - T_c) \quad (78)$$

Daraus folgt

$$C' = C - 4 g^2 1/b \quad (79)$$

Es wird also ein Sprung der elastischen Konstante bei T_c voraus-
gesagt. Die Differenz der elastischen Konstanten in der Hoch- und
Tiefteperaturphase ist durch die Kopplungskonstante bestimmt. Die
Kopplungskonstante wiederum kann abgeschätzt werden, wenn man
fordert, daß die freie Energie ein Minimum bezüglich einer ela-
stischen Verzerrung einnimmt:

$$\partial F / \partial \epsilon = - g Q^2 + C \epsilon = 0$$

$$g = C \epsilon / Q^2 \quad (80)$$

Nun soll das Problem für $K_2\text{ReCl}_6$ durchgerechnet werden.

Aus dem Experiment ist bekannt, daß die elastische Konstante C_A
nur eine geringe Anomalie in der Nähe des Phasenübergangs zeigt.
Deshalb wird für die folgenden Betrachtungen die Kopplungskon-
stante g_A gleich Null gesetzt. Dadurch wird es möglich, die Kopp-
lungskonstante g_E und die Stufe von C_E bei T_c numerisch zu bestim-

men.

Im thermischen Gleichgewicht muß der durch die elastischen Verzerrungen verursachte innere Druck gleich Null sein:

$$\partial F / \partial \epsilon_{ij} = 0 \quad (81)$$

Nimmt man ferner an, daß sich die Oktaeder genau um eine vierzählige Achse drehen:

$$\underline{Q} = (0, 0, Q_S) \quad (82)$$

so findet man

$$\begin{aligned} \epsilon_{11} &= \epsilon_{22} = -1/\sqrt{3} \ g_E Q_S^2 / C_E \\ \epsilon_{33} &= 2/\sqrt{3} \ g_E Q_S^2 / C_E \\ \epsilon_{12} &= \epsilon_{23} = \epsilon_{31} = 0 \end{aligned} \quad (83)$$

Durch die Verzerrung des Kristalls wird auch das c/a- Verhältnis unterhalb des Phasenübergangs bestimmt:

$$\begin{aligned} c &= a_0 (1 + \epsilon_{33}) \\ a &= a_0 (1 + \epsilon_{11}) \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$\sigma = c/a - 1 = \epsilon_{33} - \epsilon_{11} \quad (84)$$

Damit läßt sich die Kopplungskonstante g_E als Funktion der Normalkoordinate Q und des c/a- Verhältnisses schreiben:

$$g_E = \sigma C_E^* / \sqrt{3} \cdot Q_S^2 \quad (85)$$

Die elastische Konstante C_E^* ist die aus dem Hochtemperaturverhalten linear extrapolierte "background"- Konstante, die man in Abwesenheit des Phasenübergangs messen würde.

σ wird aus Röntgen- Untersuchungen entnommen (³⁶). Die Normalkoordinate Q ist mit dem Drehwinkel φ über die Beziehung

$$\tan \varphi = Q / u$$

$$u = \text{Abstand Re} - \text{Cl} = 0.24 \text{ nm}$$

verknüpft. Mit den bekannten Größen ($T = 106 \text{ K}$)

$$\varphi = 2.9^\circ$$

$$Q_S = 1.21 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

$$\sigma = 0.0028$$

$$C_E^* = 6.36 \text{ GPa} \quad (86)$$

erhält man

$$g_E = 7.02 \cdot 10^{28} \text{ N/m}^4 \quad (87)$$

In der tetragonalen Phase erhöht sich die Anzahl der unabhängigen elastischen Konstanten von 3 auf 6. Diese 6 Konstanten können mit Hilfe der elastischen Konstanten in der kubischen Phase und zweier Parameter D und E (⁴⁰) ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} C_{11}^t &= C_{11}^c - D, & C_{12}^t &= C_{12}^c - D, & C_{44}^t &= C_{44}^c - E, \\ C_{33}^t &= C_{11}^c - 4D, & C_{13}^t &= C_{12}^c + 2D, & C_{66}^t &= C_{44}^c. \end{aligned} \quad (88)$$

mit

$$D = 16 \, g_E^2 \, Q_S^2 / 3 \, M \, \omega_3^2 \quad (89)$$

$$E = g_T^2 \, Q_S^2 / 2 \, M \, \omega_1^2 \quad (90)$$

C_{ij}^c bezeichnet eine elastische Konstante in der kubischen, C_{ij}^t in der tetragonalen Phase.

In der kubischen Phase wird durch die Kombination $1/2 (C_{11} - C_{12})$ die Schallgeschwindigkeit der in $[1\bar{1}0]$ - Richtung polarisierten Mode

in $[110]$ - Richtung bestimmt. In der tetragonalen Phase sind $[110]$ - und $[101]$ - Richtung nicht mehr äquivalent. Nimmt man an, daß nach der Phasenumwandlung die tetragonalen Domänen bezüglich der Lage ihrer c- Achse gleichverteilt sind, so kann man eine gemittelte elastische Konstante

$$C_E^t = C_E^c - 3D / 2 \quad (91)$$

definieren. Aus der Differenz von C_E in der kubischen und tetragonalen Phase kann somit der Parameter D experimentell bestimmt werden. Da wegen der Aufspaltung der transversalen Mode im vorliegenden Experiment keine Daten aus der tetragonalen Phase verfügbar sind, soll die Stufe aus dem Abstand des tiefsten Meßpunktes in der kubischen Phase zur "background"- Konstanten abgeschätzt werden. Diese Differenz ist

$$\begin{aligned} C_E^c - C_E^t &= 3.96 \text{ GPa} \\ D^{\text{exp}} &= 2.64 \text{ GPa} \end{aligned} \quad (92)$$

Um den Parameter D berechnen zu können, muß die Frequenz der soft mode bekannt sein. Diese wurde, wie bereits erwähnt, unterhalb von 80 K mit Raman - Streuung gemessen. Eine Extrapolation dieser Daten bis 106 K ergibt

$$\begin{aligned} \bar{\nu} &= 6.9 \text{ cm}^{-1} \\ \omega &= 2 \pi \cdot 207 \text{ GHz} \end{aligned} \quad (93)$$

Die Massendichte der Chloratome, die an der Drehbewegung der Oktaeder teilnehmen, ist

$$M = 16 m_{\text{Chlor}} / a_0^3 = 1021 \text{ kg/m}^3 \quad (94)$$

Setzt man diese Werte in Gleichung (89) ein, so findet man

$$D^{\text{theo}} = 2.23 \text{ GPa} \quad (95)$$

Die Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert ist zufriedenstellend. Die Unsicherheit bei der Bestimmung von ϕ und σ liegt in der Größenordnung 5 bis 10%, die Frequenz wurde durch Extrapolation der Meßdaten bestimmt. Die Unsicherheit in ω kann deshalb durchaus in der Größenordnung von 20% liegen. Unter diesem Gesichtspunkt ist die Übereinstimmung sogar überraschend gut. Es kann also festgehalten werden, daß die mean field-Approximation eine auch quantitativ gute Erklärung für die Differenz der elastischen Konstanten in der kubischen und tetragonalen Phase liefert.

Das Experiment zeigt jedoch ein allmähliches Weichwerden der elastischen Konstanten über einen Bereich von 80 K in der kubischen Phase und nicht, wie vorausgesagt, eine Stufe bei T_C . Um diese Anomalie zu erklären, muß das Modell erweitert werden.

6. 3. 3. 2. Fluktuationskopplung

Um die elastischen Anomalien in der Hochtemperaturphase erklären zu können, müssen auch die Fluktuationen des Ordnungsparameters oberhalb von T_C berücksichtigt werden. Das heißt, in der freien Energie ist oberhalb von T_C $\langle Q \rangle \langle Q \rangle$ durch $\langle QQ \rangle$ zu ersetzen. Dies wurde für $K_2\text{SnCl}_6$ bereits durchgeführt (¹²).

Die freie Energie enthält dann Terme der Form

$$F = \langle Q Q \rangle \epsilon \quad (96)$$

Diejenigen Terme, für die $\langle QQ \rangle$ linear mit ϵ variiert, liefern Beiträge, die quadratisch in ϵ sind und damit zu einer Renormali-

sierung der elastischen Energie führen. Die Verringerung der elastischen Energie und damit das Weichwerden der elastischen Konstanten ist also auf Fluktuationen des Ordnungsparameters in der kubischen Phase zurückzuführen. Der Mittelwert $\langle Q \rangle$ des Ordnungsparameters muß natürlich Null sein, nicht jedoch der Mittelwert $\langle QQ \rangle$, der die Fluktuationen beschreibt.

Es hängt von der Darstellung des Ordnungsparameters ab, welche elastischen Konstanten in der Hochtemperaturphase renormiert werden können. Da die Rotationsmode bereits als kritische Mode identifiziert wurde, bleiben prinzipiell die Möglichkeiten, daß diese Mode im Zentrum der Brillouinzone oder eine ihrer Komponenten am Zonenrand einen Phasenübergang treibt. Es wurde gezeigt, daß für diese Fälle unterschiedliches elastisches Verhalten zu erwarten ist ⁽¹³⁾.

Darstellung des OP	elastische Anomalien
$r \quad T_{1g}$	C_A, C_E, C_T
$x \quad E_g$	C_A, C_E, C_T
$x \quad A_{2g}$	C_A, C_E

Wird der Phasenübergang von der A_{2g} -Komponente am X-Punkt getrieben, so ist ein Weichwerden von C_{44} nicht zu erwarten. Man findet also ein Kriterium zu unterscheiden, ob der Phasenübergang bei T_{C1} ein X-Punkt oder ein r-Punkt-Übergang ist, wenn man die E_g -Komponente als möglichen Kandidaten ausschließt. Aus der Tatsache, daß das Experiment eindeutig ein Weichwerden von C_{44} und $1/2(C_{11}-C_{12})$ zeigt, kann somit geschlossen werden, daß K_2ReCl_6 bei $T_{C1} = 111 \text{ K}$ einen r-Punkt-Übergang durchläuft, durch welchen die Symmetrie von O_h^5 nach C_{4h}^5 erniedrigt wird.

Das Volumen der primitiven Elementarzelle bleibt erhalten. Der Übergang bei $T_{C2} = 103$ K kann folglich der Kondensation der A_{2g} -Komponente zugeordnet werden. Dieses Resultat bestätigt die Folgerungen von O'Leary und Wheeler (36).

Es soll nun eine mathematische Beschreibung der elastischen Anomalien entwickelt werden. Dabei wird im wesentlichen auf bekannte Resultate (13) zurückgegriffen. Die renormalisierte elastische Konstante C_E ist gegeben durch

$$C_E = C_E^* - g_E^2 \chi^{(2)} \Big|_{\epsilon=0} \quad (97)$$

Nimmt man um das Zentrum der Brillouinzone ein Debye-Spektrum an, so läßt sich die inverse Suszeptibilität schreiben:

$$\chi_{\alpha\beta}^{-1}(q) = (M\omega_{\alpha}(T) - \Delta_{\alpha}^2 (q/q_D)^2) \delta_{\alpha\beta} \quad (98)$$

ω_{α} ist die Frequenz der soft mode, Δ ist ein Maß für die Bandbreite der Mode zwischen $q = 0$ und q_D . Nutzt man die Symmetrieeigenschaften der Matrix χ aus, dann erhält die symmetrieadaptierte elastische Konstante die Form

$$C_E(T) = C_E^* - 8k_B T g_E^2 N/V \sum_q (\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz}) \quad (99)$$

Ersetzt man nun die Summe durch ein Integral, so wird daraus

$$C_E^* - C_E(T) \propto k_B T g_E^2 \frac{1}{\Delta^4} \left\{ \frac{1}{2} \left(-\frac{M\omega^2}{\Delta^2} \right)^{-1/2} \arctan \left(-\frac{M\omega^2}{\Delta^2} \right)^{-1/2} - \frac{1}{2} \left(-\frac{M\omega^2}{\Delta^2} + 1 \right)^{-1} \right\} \quad (100)$$

Unter der Annahme, daß die Frequenz der soft mode klein ist gegen die Dispersion, kann die Arcustangens-Funktion entwickelt werden. Setzt man ferner voraus, daß ω^2 linear mit der Temperatur geht:

$$\omega^2 = \alpha (T - T_C), \quad (101)$$

so läßt sich die elastische Anomalie als einfaches Potenzgesetz schreiben:

$$C_E^* - C_E(T) \propto N/V k_B T g_E^2 / \Delta^4 \left(-\frac{\pi}{2} \cdot a \sqrt{T - T_C} - 2 \right) \quad (102)$$

C_T hat die gleiche funktionale Abhängigkeit von der Temperatur. Die gemessenen elastischen Konstanten C_E und C_T können bei Anwendbarkeit des vorgestellten Modells durch eine Funktion der Form

$$C = a_1 T + a_2 T / \sqrt{T - T_C} + a_3 \quad (103)$$

dargestellt werden. Um dies zu überprüfen, wurden Computerfits durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb.(100) und (101) gezeigt. Die besten Fits wurden mit $T_C = 106$ K erzielt. Dies liegt etwa 1.5 K unter der gemessenen Phasenübergangstemperatur. Da T_C in diesem Falle jedoch nicht die Phasenübergangstemperatur ist, sondern die Temperatur, wo die Frequenz der soft mode Null werden sollte, läßt sich dieses T_C mit dem Experiment vereinbaren.

Die Fits von C_E wurden besser, wenn zur Berechnung der Parameter a_i die Punkte, die unterhalb 110 K lagen, nicht berücksichtigt wurden. Diese Punkte werden beim Fit überbewertet, da die Funktion nahe bei T_C sehr steil ist, und die Fehlerquadratsumme, die ein Kriterium für die Güte des Fits ist, nicht den Abstand eines Meßpunktes zur angepaßten Funktion, sondern nur die Differenz in der y-Koordinate beinhaltet. Ignoriert man diese Punkte bei der Berechnung der Parameter, so verändert sich der Abstand der Punkte zur Funktion kaum, aber die restlichen Punkte können besser angepaßt werden, weil die Überbewertung entfällt. Ein zweiter Grund, die Punkte nahe bei T_C wegzulassen, ist, daß aufgrund kritischer

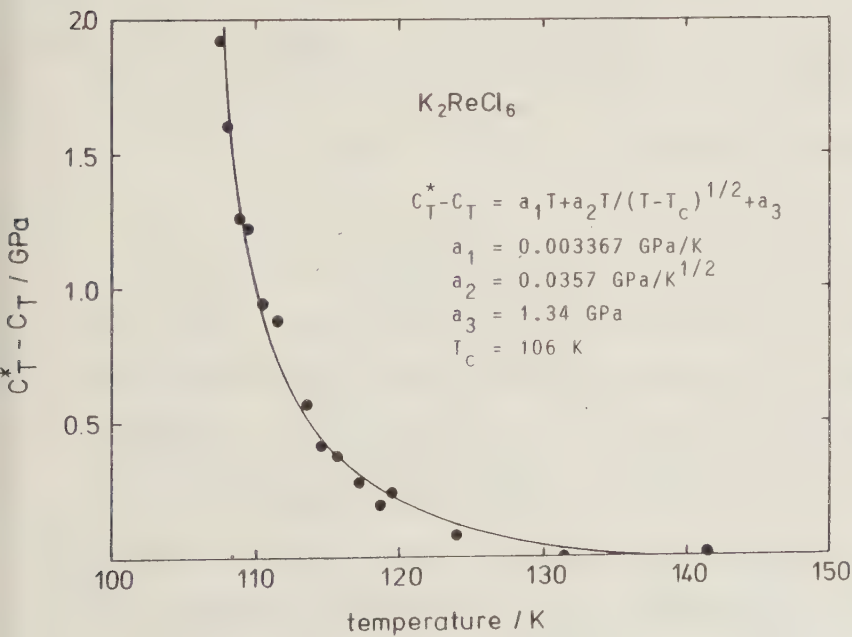
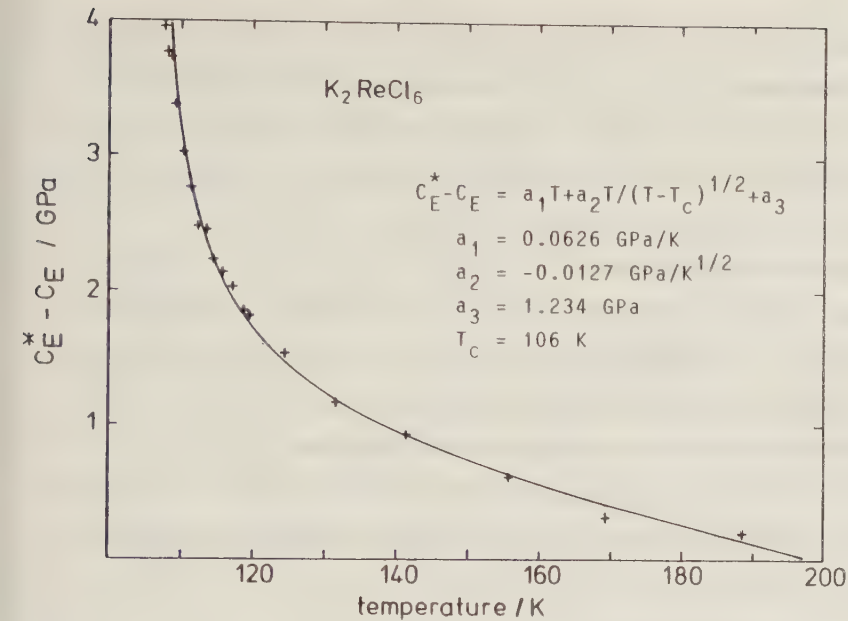


Abb. 18 : (a) Computerfit des anomalen Anteils von C_E in K_2ReCl_6
 (b) Computerfit des anomalen Anteils von C_E in K_2ReCl_6

Fluktuationen mit Abweichungen vom mean-field-Verhalten gerechnet werden muß. Das elastische Verhalten im kritischen Bereich müßte mit Hilfe der Renormalisierungs-Gruppentheorie (⁴³) behandelt werden. Für eine quantitative Analyse im kritischen Bereich reicht das Datenmaterial aber nicht aus.

Bei der angefitteten Kurve für C_E fällt weiterhin auf, daß sie für hohe Temperaturen nicht parallel zur x-Achse verläuft, was dem Fall $C_E = C_E^*$ entsprechen würde, sondern die Achse schneidet. Diese Tatsache dürfte darauf zurückzuführen sein, daß für $T \gg T_C$ die Bandbreite der soft mode nicht mehr groß ist gegen die Frequenz am T-Punkt. Das Gegenteil ist der Fall, zumindest was den Weg T- X angeht, wie die Neutronenstreuung zeigt. Für diesen Fall müßte der Arcustangens anders entwickelt werden:

$$\Delta C \propto a_1 T / (T-T_C) + a_2 T / (T-T_C)^2 \quad (104)$$

Hinzu kommt, daß die Bandbreite temperaturabhängig ist. Die absolute Änderung ist mit 2 cm^{-1} zwar gering, aber die relative Änderung ist bedeutsam, da Δ^2 um Null schwankt.

Für die Elpasoit-Verbindungen $\text{Rb}_2\text{NaTmF}_6$ und $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ wurde kürzlich eine ähnliche Analyse durchgeführt (⁴⁴). Die Elpasoit-Struktur ist der Struktur von K_2ReCl_6 sehr ähnlich (vergl. Abschnitt 1). Die Phasenumwandlungen laufen in exakt der gleichen Weise ab, mit dem einen Unterschied, daß immer nur eine Phasenumwandlung beobachtet wird. Die für $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$ berechneten Werte für g_E und D liegen in der gleichen Größenordnung wie die von K_2ReCl_6 . Die elastischen Konstanten konnten auch weit oberhalb der Phasenumwandlungen mit einem Wurzelgesetz angefittet werden und die Autoren waren in der Lage, aus dem Fit die Bandbreite

der soft mode numerisch zu bestimmen. Sie kamen zu dem Schluß, daß die Rotationsmode nur lokal im Zentrum der Brillouinzone weich wird und nicht wie bei K_2ReCl_6 der ganze Zweig. Dadurch würde erklärt, daß die Wurzelfunktion das elastische Verhalten in einem weiten Temperaturbereich beschreiben kann.

Eine andere Arbeit stellt die Ergebnisse der Neutronenstreuung (⁴⁵) an dem Elpasoit $Ca_2NaNdCl_6$ vor. Es wird gezeigt, daß hier ebenso wie bei K_2ReCl_6 der ganze Phononzweig auf dem Weg $\Gamma-X$ weich wird, so daß sich die Voraussage einer lokalen Kondensation sicher nicht auf alle Elpasoite übertragen läßt. Es wäre sicherlich interessant zu sehen, welchen Einfluß die verschiedenen Formen des Weichwerdens der optischen Mode auf die elastischen Eigenschaften hat. Dies könnte aber nur in Elpasoit-Verbindungen untersucht werden, da in den A_2BX_6 -Verbindungen immer zwei sukzessive Phasenumwandlungen stattfinden und man davon ausgehen muß, daß der gesamte Zweig "softet".

6. 4. K_2PtBr_6

6. 4. 1. Literaturdaten

In seiner Hochtemperaturphase kristallisiert K_2PtBr_6 ebenfalls in der Antifluoritstruktur (O_h^5). Die Gitterkonstante wurde von Grundy und Brown (³⁴) bestimmt: $a = 1.0293 \pm 0.0010$ nm. Die ersten Hinweise auf strukturelle Phasenumwandlungen fanden Nakamura und Kubo (⁴⁶). Bei Raumtemperatur und 210 K wurde bei NQR - Untersuchungen eine einzelne Absorptionslinie beobachtet, bei 77 K dagegen zwei Linien. Bei neueren Experimenten (¹⁷) wurden ebenfalls mit NQR mehrere strukturelle Phasenumwandlungen gefunden. Bei 169 K spaltet die bei höheren Temperaturen einzige Resonanzlinie in zwei Komponenten auf, ohne daß der Linienschwerpunkt erhalten bleibt. Bereits oberhalb der Übergangstemperatur wird die Resonanzfrequenz weich, das heißt, sie nimmt weniger zu als aus der Extrapolation erwartet werden kann.

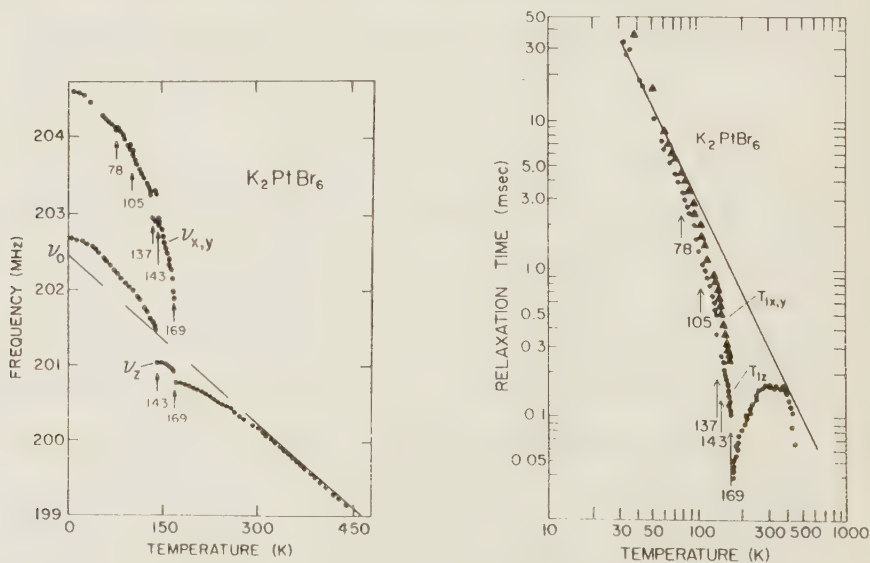


Abb.19: (a) Aufspaltung der NQR - Frequenz in K_2PtBr_6
(b) Temperaturabhängigkeit der T_1 - Zeit (nach van Driel)

Zwischen $T_{c1} = 169 \text{ K}$ und $T_{c2} = 143 \text{ K}$ ist die Struktur tetragonal, unterhalb von T_{c2} höchstens orthorhombisch. Unterhalb von 137 K sind wieder zwei Resonanzlinien zu verzeichnen. Weitere Phasenumwandlungen werden auf Grund der NQR-Daten bei 105 K und 78 K vermutet. Die Existenz der beiden oberen Phasenumwandlungen wurde durch DTA-Experimente bestätigt (*).

Unter der Annahme, daß der Übergang bei T_{c1} in der gleichen Weise abläuft, wie dies von O'Leary und Wheeler für K_2ReCl_6 vorgeschlagen wurde, wird aus dem Temperaturverlauf der NQR-Absorptionslinie eine Abnahme der über die Brillouinzone gemittelten PtBr_6 -Rotationsfrequenz von 12% abgeleitet. Eine Analyse der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 führt zur Abnahme eines weiteren Mittelwertes für die Rotationsfrequenz von 40% . Van Driel et al (17) zeigen, daß der Unterschied durch die unterschiedliche Wichtung der Rotationsfrequenz im Zentrum der Brillouinzone bedingt ist. Daraus wird geschlossen, daß der Übergang bei T_{c1} durch ein Weichwerden der Rotationsmode am r-Punkt getrieben wird und die Struktur der Tieftemperaturphase die Raumgruppe C_{4h}^5 hat. Da die Relaxationszeit T_1 gegenüber den übrigen Phasenumwandlungen nicht sensitiv ist, wird gefolgert, daß diese nicht von der Rotationsmode getrieben werden.

Von Freire d'Aguiar (47) wurden jedoch unterhalb von 100 K mit Raman-Streuung zwei weiche Moden gefunden. Eine Extrapolation von ω^2 gegen Null ergab $T_{o1} = 203.67 \text{ K}$ und $T_{o2} = 185.75 \text{ K}$. Es liegt die Vermutung nahe, daß es sich dabei um die Rotationsmode handelt, die in der kubischen Phase nicht ramanaktiv ist.

6. 4. 2. Ergebnisse der Brillouin-Streuung

Die elastischen Konstanten von K_2PtBr_6 wurden aus den Brillouin-Verschiebungen der longitudinalen Moden in $[100]$ - und $[111]$ -Richtung sowie der transversalen Mode in $[111]$ -Richtung errechnet. Die Brillouin-Verschiebungen wurden im Temperaturbereich $166\text{ K} < T < 356\text{ K}$ gemessen. Die Untersuchungen wurden mit einem He-Ne-Laser ($\lambda = 632.8\text{ nm}$, $P = 25\text{ mW}$) durchgeführt. Die untersuchten Kristalle hatten Kantenlängen bis maximal 1 mm , sie sind von dunkelroter Farbe und absorbieren stark. Messungen mit einem Ar-Laser ($\lambda = 514.5\text{ nm}$) waren nicht möglich, da wegen der starken Absorption die Oberfläche der Probe auch bei geringer Leistung ($P \approx 20\text{ mW}$) beschädigt wurde.

Die starke Streuung der Meßwerte, besonders für die longitudinale Mode in $[111]$ -Richtung, macht sich bei der Berechnung der elastischen Konstanten nachteilig bemerkbar. Bei C_A und C_T kann die gewünschte Genauigkeit nicht ganz erreicht werden. Trotzdem sind die für die Auswertung wesentlichen Merkmale klar erkennbar: Oberhalb von Raumtemperatur ändern sich die elastischen Konstanten linear mit der Temperatur. Aus diesen Daten werden die Temperaturkoeffizienten entnommen.

$1/2(C_{11}-C_{12})$ zeigt über einen ungewöhnlich großen Temperaturbereich anomales Verhalten. Das Maximum von C_E liegt etwa bei Raumtemperatur, darunter erstreckt sich ein etwa 130 K großer Bereich, in dem ein zunächst langsames, dann immer stärker werdendes Weichwerden von C_E zu beobachten ist. Direkt am Phasenübergang, der bei 168 K lokalisiert wird, beträgt die Abnahme gegenüber der extrapolierten Hochtemperaturgeraden 3.48 GPa (60%). Der Temperaturbereich anomalen Verhaltens von C_E deckt sich mit der Region, in welcher auch bei der NQR-Frequenz deutliche Abweichungen vom Hochtemperaturverhalten beobachtet wurden.

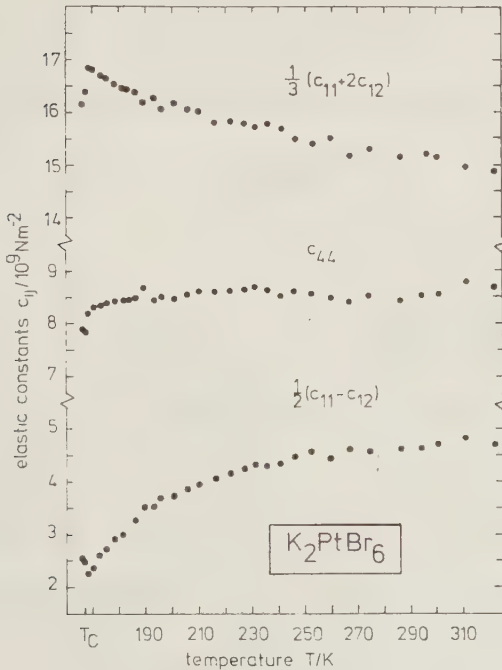
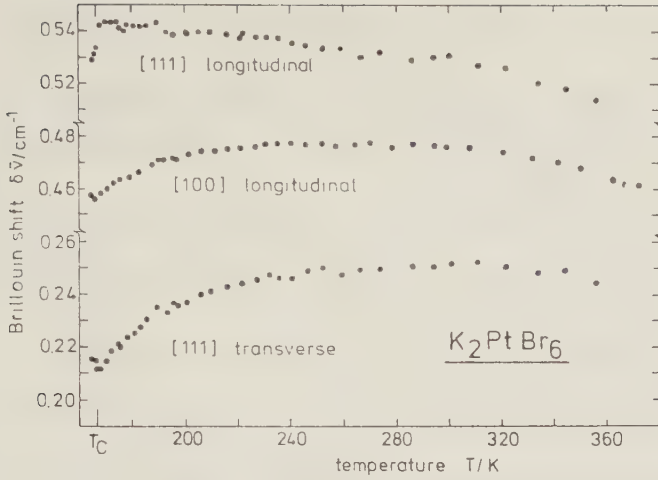


Abb 20 : (a) Temperaturabhängigkeit der Brillouin - Verschiebung
(b) Elastische Konstanten von K_2PtBr_6

C_{44} zeigt in der Nähe von T_{C1} ebenfalls deutliche Abweichungen vom üblichen Verhalten. Dies kann mit Sicherheit für das Gebiet 25 K oberhalb von T_{C1} gesagt werden. Ignoriert man den Punkt bei 189 K, so könnte sich bereits ab etwa 230 K ein langsames Weichwerden andeuten. Für eine genauere Analyse reichen die Ergebnisse der Lichtstreuung in diesem Falle nicht aus.

Beim Kompressionsmodul $1/3(C_{11}+2C_{12})$ fallen mit Sicherheit die beiden der Phasenumwandlung am nächsten liegenden Punkte aus dem Rahmen. Bei näherem Hinsehen erkennt man, daß auch die Meßwerte unterhalb von 190 K etwas oberhalb der aus dem Hochtemperaturverhalten extrapolierten Geraden liegen. In diesem Bereich von anomalem Verhalten zu sprechen, ist auf der Grundlage des vorliegenden Datenmaterials noch nicht gerechtfertigt. Die Tatsache, daß die Meßpunkte unterhalb von 190 K sehr nahe beisammenliegen und die Streuung gering ist, stellt aber ein wichtiges Indiz dafür dar, daß mit einer genaueren Meßmethode (Ultraschall) überprüft werden müßte.

6.4.3. Diskussion

Die Ergebnisse der Brillouin-Streuung bestätigen die Interpretation von van Driel, daß die Phasenumwandlung bei T_{C1} durch die weiche Rotationsmode am r-Punkt getrieben wird. Das Weichwerden von C_{44} schließt die A_{2g} -Komponente am X-Punkt aus. Die Raumgruppe unterhalb von T_{C1} müßte C_{4h}^5 sein, wie bereits vorgeschlagen. Diesem Phasenübergang ist dann die mit Raman-Streuung gefundene weiche Mode zuzuordnen, deren Frequenz bei $T_{O1} = 203.67$ K gleich Null werden sollte. In Analogie zu K_2ReCl_6 könnte es sich bei $T_{C2} = 143$ K um einen Übergang am X-Punkt

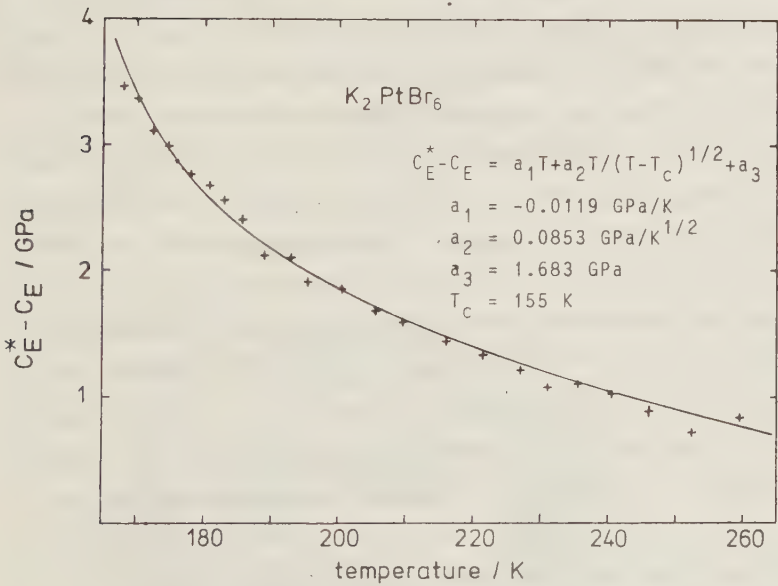
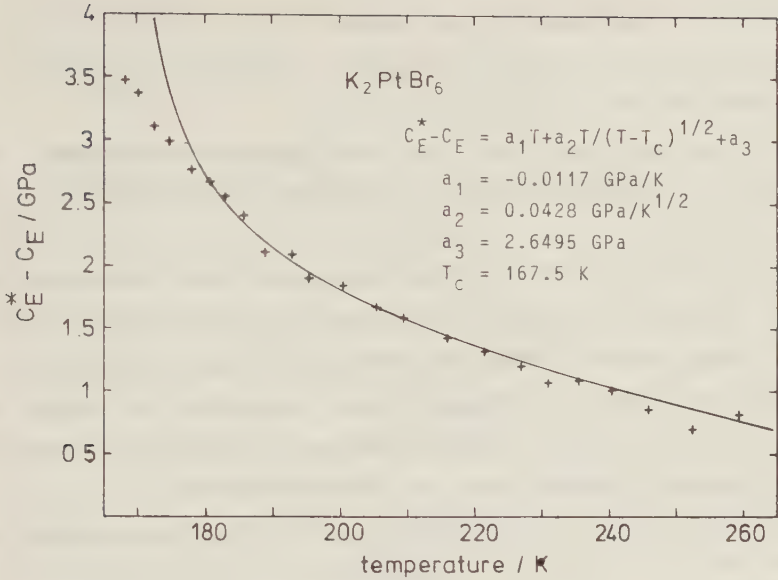


Abb. 21 : Fits des Renormierungsanteils von C_E in K_2PtBr_6 mit verschiedenem T_C

der Brillouinzone handeln. Diese Annahme ist mit den NQR- und Raman- Ergebnissen vereinbar, kann aber durch die Brillouin- Streuung weder bestätigt noch widerlegt werden.

Der anomale Anteil von $1/2(C_{11}-C_{12})$ wurde ebenfalls mit einem Wurzelgesetz angefitet. In Abb. 21 sind zwei verschiedene Fits dargestellt.

Beim ersten Fit sind die untersten fünf Punkte nicht berücksichtigt. Im Gegensatz zu K_2ReCl_6 und $(NH_4)_2TeBr_6$ hat dies eine enorme Differenz zwischen Meßwerten und Fit zur Folge. Diese Diskrepanz ist mit einer Abweichung vom mean-field- Verhalten im kritischen Bereich nicht zu erklären. Der zweite Fit bietet eine andere Interpretationsmöglichkeit an. Durch Verschieben von T_C auf 155 K wird die Anpassung der Funktion an die Meßwerte wesentlich verbessert; hier werden alle Daten berücksichtigt. $T_C = 155$ K bedeutet, daß die Frequenz der soft mode am Phasenübergang nicht gleich Null wird, sondern einen endlichen Wert besitzt. Dies ist ein typisches Merkmal für einen Phasenübergang erster Ordnung. Unterstützt wird diese Interpretation sowohl durch die Raman- als auch durch die NQR- Ergebnisse. Die Tatsache, daß T_{O1} größer ist als 169 K, läßt ebenfalls auf einen Übergang erster Ordnung schließen. Der Ordnungsparameter, im vorliegenden Fall also der Drehwinkel, sollte bei einem Übergang zweiter Ordnung kontinuierlich von Null ansteigen, wenn die Probe unter die Phasenübergangstemperatur abgekühlt wird. Der Sprung in der NQR- Frequenz deutet dagegen auf eine diskontinuierliche Änderung des Ordnungsparameters hin. Sieht man diese Ergebnisse zusammen, so ist der Schluß, daß K_2PtBr_6 bei 169 K eine Phasenumwandlung erster Ordnung durchläuft, sicher gerechtfertigt. Durch eine gleichphasige Drehung der Oktaeder wird die Raumgruppe von O_h^5 auf C_{4h}^5 erniedrigt.

6. 5. $(\text{NH}_4)_2\text{TeBr}_6$

6. 5. 1. Literaturdaten

Bei Raumtemperatur ist $(\text{NH}_4)_2\text{TeBr}_6$ kubisch. Die Gitterparameter wurden von Manojlovic (⁴⁸) sowie von Das und Brown (⁴⁹) durch Röntgenbeugung an Pulverproben bestimmt.

Von Nakamura et al (⁵⁰) wurde bei 221 K ein struktureller Phasenübergang entdeckt. Bei NQR- Untersuchungen spaltete die Br^{79} -Absorptionlinie unterhalb dieser Temperatur in zwei Komponenten auf, wobei der Linienschwerpunkt zu höheren Frequenzen verschoben wurde. Ein zweiter Phasenübergang wurde zwischen 210 K und 77 K vermutet. Unterhalb von 221 K deutet die zweifache Aufspaltung der Resonanzlinie auf zwei nicht äquivalente Bromplätze und damit auf eine tetragonale Struktur hin.

Weitere Röntgenuntersuchungen von Das und Brown (⁵¹) an kleinen Einkristallen bestätigten diese Vermutung. Sie führen den Phasenübergang auf eine Drehung der TeBr_6 - Oktaeder von einigen Grad um die $[100]$ - Achse zurück, wobei offenbleibt, welche Phasenbeziehung die Drehung in verschiedenen Ebenen hat. Für die Struktur unterhalb des obersten Phasenübergangs wird die Raumgruppe D_{4h}^{62} vorgeschlagen. Mit DTA wurden zwei Phasenübergänge bei $T_{c1} = 214$ K und $T_{c2} = 194$ K gefunden (⁴).

Crystal data for $(\text{NH}_4)_2\text{TeBr}_6$				
		Value		
Parameters		Below transition temperature		
		Room temperature*	Cubic setting	Tetragonal setting
a (Å)		10.728 ± 0.003	10.606 ± 0.005	7.501 ± 0.005
c (Å)			10.765 ± 0.005	10.765 ± 0.005
Space group	$Fm\bar{3}m(O_h^5)$		$C4/mcm(D_{4h}^8)$	$P4/nmc(D_{4h}^8)$
Atomic positions†	Te in $4(a)$			Te in $4(a)$
	Br in $24(e)$			Br(1) in $4(e)$
	N in $8(c)$			Br(2) in $8(h)$
				N in $4(a)$

Tab. 14: Kristallographische Daten von $(\text{NH}_4)_2\text{TeBr}_6$ (nach Das und Brown)

6. 5. 2. Ergebnisse der Brillouin - Streuung an $(\text{NH}_4)_2\text{TeBr}_6$

Die elastischen Konstanten von $(\text{NH}_4)_2\text{TeBr}_6$ wurden im Temperaturbereich $213.5 \text{ K} < T < 430 \text{ K}$ bestimmt. Dazu wurden die Brillouin-Verschiebungen von zwei longitudinalen und einer transversalen Mode gemessen. Als Lichtquelle diente der He - Ne - Laser mit einer Leistung von 25 mW. Die orange- roten transparenten Kristalle hatten eine Kantenlänge von etwa 1 mm.

Der oberste Phasenübergang konnte bei $T_{C1} = 213.0 \pm 0.5 \text{ K}$ lokalisiert werden. Dies liegt etwa 1 K unterhalb der von Rössler mit DTA gefundenen Übergangstemperatur. Es ist möglich, daß die Temperatur des Kristalls geringfügig über der Temperatur des Probenhalters, an dem die Temperatur gemessen wurde, lag.

Die elastischen Konstanten zeigen das für die Hexahalogenometallate typische Verhalten. Weit oberhalb der Phasenumwandlungen wird eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet.

Für die symmetrieadaptierte Kombination $1/3(C_{11}+2C_{12})$ bleibt diese Linearität bis nahe an T_{C1} erhalten. Erst 1.5 K oberhalb der Phasenumwandlung ist eine geringe Anomalie zu sehen, die sich in einer leichten Änderung des Temperaturkoeffizienten ausdrückt.

$1/2(C_{11}-C_{12})$ zeigt im Hochtemperaturbereich nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur. Ihr Maximum erreicht diese symmetrieadaptierte elastische Konstante etwa bei Raumtemperatur. Bei weiterem Abkühlen nimmt der Temperaturkoeffizient zu und erreicht seinen höchsten Wert direkt am Phasenübergang. Die Anomalie von $1/2(C_{11}-C_{12})$ erstreckt sich über einen Bereich von etwa 80 K. Die Abnahme gegenüber der "background"- Konstanten beträgt 1.86 GPa (46%). Mit $= 0.79 \text{ GPa}$ (10%) ist die Anomalie von C_{44} bedeutend geringer. Wie schon bei K_2ReCl_6 beobachtet, ist das Weichwerden von C_{44} auf einen kleineren Temperaturbereich beschränkt.

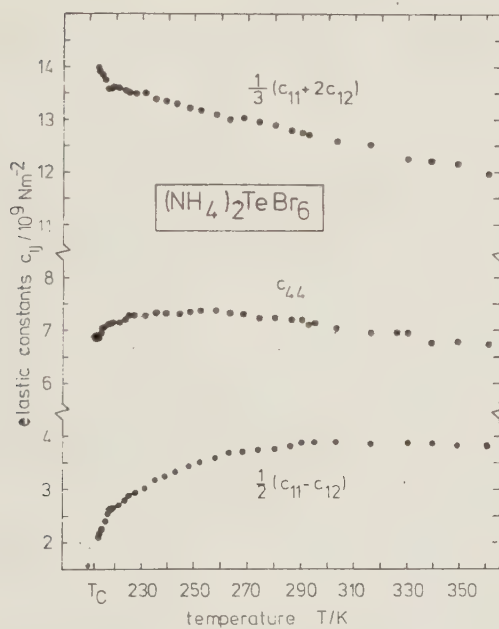
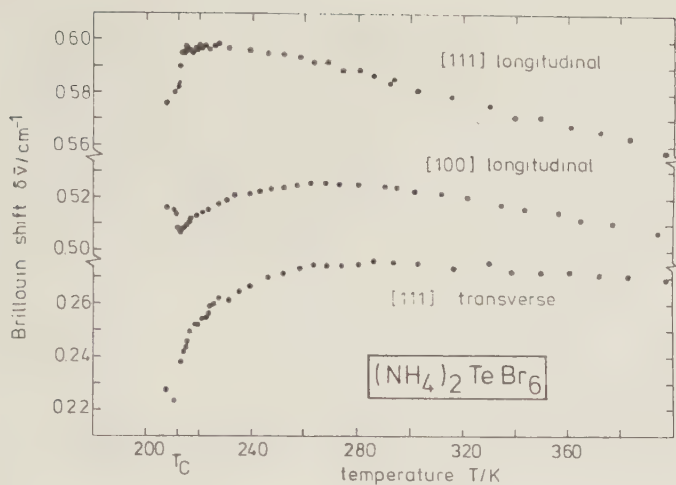


Abb. 22: (a) Temperaturabhängigkeit der Brillouin - Verschiebungen,
(b) Elastische Konstanten von $(\text{NH}_4)_2\text{TeBr}_6$

6. 5. 3. Diskussion

Das anomale elastische Verhalten von $(\text{NH}_4)_2\text{TeBr}_6$ kann im Rahmen des im letzten Abschnitt vorgestellten Modells verstanden werden. Sowohl $1/2(C_{11}-C_{12})$ als auch C_{44} werden in der Hochtemperaturphase weich, wenn man sich der Phasenübergangstemperatur nähert. Aus diesem Grund kann ausgeschlossen werden, daß die A_{2g} -Komponente am X-Punkt den Übergang bei $T_{C1} = 213 \text{ K}$ treibt. Übrig bleiben die E_g -Komponente am X-Punkt und ein r-Punkt-Übergang. Gegen eine Phasenumwandlung, die von der E_g -Komponente getrieben wird, spricht, daß die Struktur unterhalb T_{C1} tetragonal ist, Unterhalb eines solchen Übergangs kann die Symmetrie des Kristalls nicht tetragonal sein.

Es ist deshalb wahrscheinlich, daß $(\text{NH}_4)_2\text{TeBr}_6$ bei 213 K einen r-Punkt-Übergang von der kubischen in eine tetragonale Phase durchläuft. Mit einer solchen Interpretation ist allerdings die von Das und Brown vorgeschlagene Raumgruppe D_{4h}^6 nicht vereinbar. Es wurde gezeigt, daß die einzige unterhalb eines r-Punkt-Übergangs mögliche tetragonale Struktur die Raumgruppe C_{4h}^5 besitzt. Eine solche Phasenumwandlung in $(\text{NH}_4)_2\text{TeBr}_6$ wäre dem Übergang bei T_{C1} in K_2ReCl_6 exakt analog. Das c/a-Verhältnis in der Phase unterhalb von T_{C1} ist mit 1.014 um einen Faktor 5 größer als in K_2ReCl_6 . Aus dem Vergleich der Abnahme von $1/2(C_{11}-C_{12})$ bei beiden Verbindungen kann gefolgert werden, daß der Drehwinkel der Oktaeder in der tetragonalen Phase von $(\text{NH}_4)_2\text{TeBr}_6$ größer sein muß als in K_2ReCl_6 . Als Größenordnung ist etwa $5 - 6^\circ$ anzunehmen.

Die gemessene Temperaturabhängigkeit von C_E und C_T läßt sich durch ein Wurzelgesetz gut beschreiben. Bei den durchgeführten Fits wurde $T_C = 212 \text{ K}$ gesetzt. Bei dieser Temperatur wurde eine

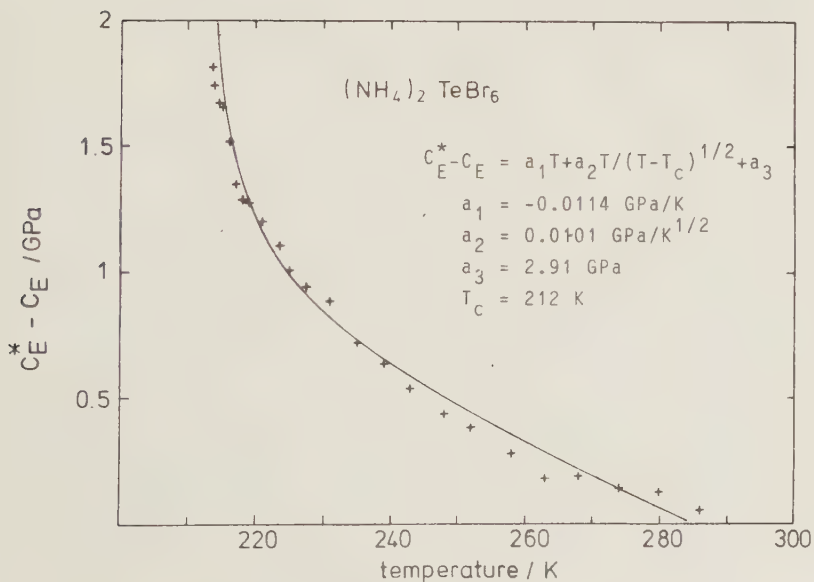
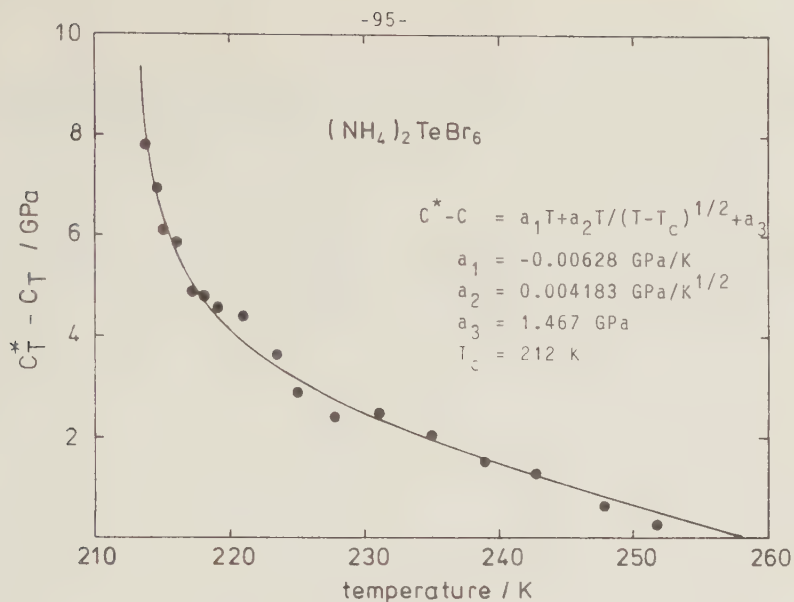


Abb. 23: Fits des Renormalisierungsanteils von C_E und C_T in $(\text{NH}_4)_2\text{TeBr}_6$

optimale Anpassung der Funktion an die Meßdaten erreicht. Wiederum wurden die untersten fünf Punkte bei der Berechnung der Fitparameter nicht berücksichtigt. Wie schon im Fall von K_2ReCl_6 wird die Tatsache, daß die Kurven die x-Achse schneiden, darauf zurückgeführt, daß die Fitfunktion für Temperaturen weit oberhalb der Phasenumwandlung modifiziert werden muß.

6. 6. K_2SeBr_6

6. 6. 1. Literaturdaten

Die Kristallstruktur von K_2SeBr_6 wurde erstmals von Hoard und Dickinson (⁵²) bestimmt. Mit Hilfe von Laue-Aufnahmen wurde die Gitterkonstante für die Antifluoritstruktur $a = 1.0363 \text{ nm}$ bestimmt. Die strukturellen Phasenumwandlungen wurden von Nakamura et al (⁵³) bei der Untersuchung der Kovalenz von Metall-Liganden-Bindungen in Hexahaloselenaten gefunden. Bei Raumtemperatur wurde eine NQR-Absorptionslinie detektiert, bei 210 K dagegen zwei Linien. Eine genauere Untersuchung führte zur Entdeckung von insgesamt drei Phasenumwandlungen bei 240 K, 221 K und 209 K. Die Existenz von zwei Absorptionslinien in der Phase zwischen $T_{C1} = 240 \text{ K}$ und $T_{C2} = 221 \text{ K}$ deutet wieder auf zwei nicht äquivalente Bromplätze und damit auf eine höchstens tetragonale Struktur hin. Durch Röntgen-Untersuchungen von Noda et al (⁵⁴) wird diese Vermutung bestätigt. Sie führen den obersten Phasenübergang auf eine Kondensation der $SeBr_6$ -Rotationsmode zurück. Unterhalb von 240 K nimmt die Intensität von Überstrukturreflexen vom X-Punkt der Brillouinzone sprunghaft zu. Es wird geschlossen, daß unterhalb dieser Temperatur die Raumgruppe D_{4h}^6 vorliegt mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Unter der Annahme, daß die Phasenübergänge in K_2SeBr_6 durch die weichwerdende Rotationsmode getrieben werden, halten die Autoren die A_{2g} -Komponente am X-Punkt für die verantwortliche soft mode. Die weiteren Phasenumwandlungen werden von der gleichen Mode am Γ -Punkt getrieben. Die Strukturen in den tieferen Phasen sind monoklin.

Es wurde bereits gezeigt, daß die Raumgruppe D_{4h}^6 über einen von der A_{2g} -Komponente am X-Punkt getriebenen Phasenübergang erreicht werden kann (¹³).

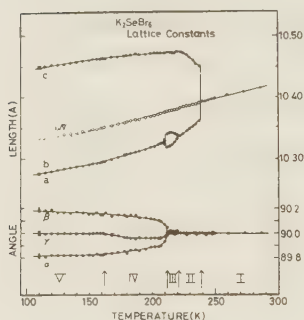


Abb. 24:
Aufspaltung der Gitterkonstanten von K_2SeBr_6

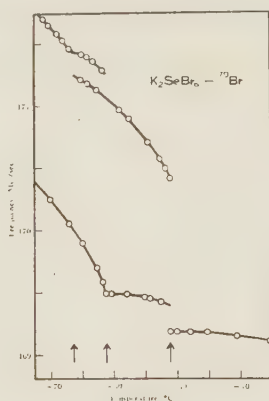


Abb. 25:
Aufspaltung der NQR-Frequenz in K_2SeBr_6

6. 6. 2. Ergebnisse der Brillouin-Streuung an K_2SeBr_6

Die Temperaturabhängigkeit der Brillouin-Verschiebungen wurde zwischen 230 K und Raumtemperatur gemessen. Versuche, die Experimente auch bei höheren Temperaturen durchzuführen, schlugen fehl, da beim Heizen der Probe sich auf den Innenseiten der Ofen-

fenster ein Niederschlag bildete, der die Detektion des Streulichts verhinderte. Der oberste Phasenübergang wurde bei 230 K lokalisiert, also 10 K unterhalb der in der Literatur angegebenen Temperatur. Die Übergangstemperatur war bei Proben, die auf die gleiche Art, aber aus verschiedenen Chargen gezogen wurden, gleich. Bei Guinier- Aufnahmen wurden einige zusätzliche nicht identifizierbare Linien gefunden, die auf Verunreinigungen zurückgeführt wurden. Es kann leider nicht beurteilt werden, in welcher Form diese Verunreinigungen das elastische Verhalten in der kubischen Phase beeinflussen. Aus diesem Grunde sind die Ergebnisse der Brillouin Streuung nur bedingt beweiskräftig. Kühlt man die Probe ab, so ist ein markantes Weichwerden von $\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$ zu beobachten. Die Abnahme beträgt am Phasenübergang gegenüber dem Raumtemperaturwert 1.7 GPa.

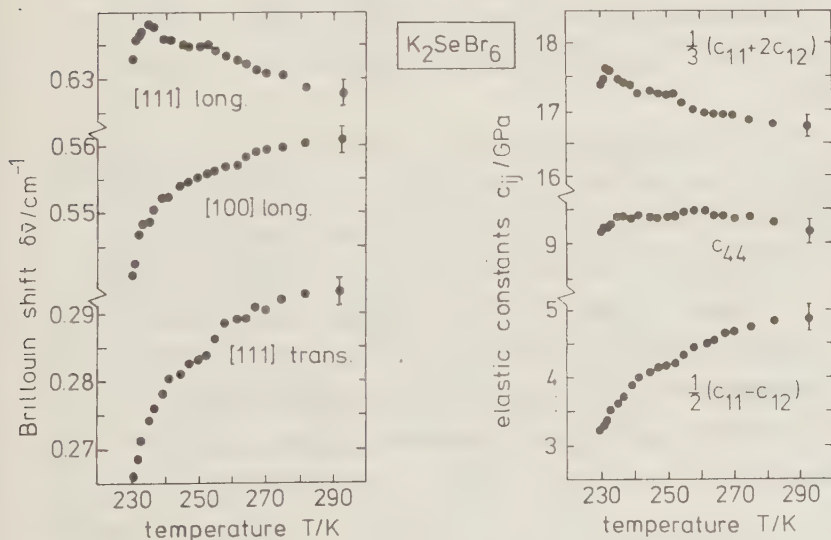


Abb. 26: Temperaturabhängigkeit der Brillouin - Verschiebungen und elastischen Konstanten von K_2SeBr_6

Die leichte Abnahme von C_{44} direkt oberhalb des Phasenübergangs liegt innerhalb der Fehlergrenzen und kann deshalb nicht als gesichert gelten. Bei der Berechnung von C_{44} aus den Brillouin- Verschiebungen ist der Einfluß der longitudinalen Mode in $[111]$ - Richtung besonders groß. Der starke Abfall dieser Mode kurz vor dem Phasenübergang schlägt direkt auf C_{44} durch. Ein solcher Knick bei der longitudinalen Mode in $[111]$ - Richtung ist ungewöhnlich und wurde bei anderen A_2BX_6 - Verbindungen nicht beobachtet. Es ist durchaus möglich, daß dieses Abknicken durch Verunreinigungen verursacht wird.

Würde man die vier Meßpunkte, die etwas aus dem Rahmen fallen, nicht berücksichtigen, sondern die Hochtemperaturgerade bis zum Phasenübergang extrapolieren, so erhielte man für C_{44} vollkommen normales Verhalten. Damit würden die Experimente von Noda et al bestätigt: Bei einem durch die A_{2g} - Komponente am X-Punkt getriebenen Phasenübergang sollte C_{44} keine Anomalie zeigen. Das Weichwerden von $1/2(C_{11} - C_{12})$ ist durch diese Interpretation ebenfalls zu erklären.

Ein r-Punkt-Übergang kann aufgrund der Ergebnisse der Brillouin-Streuung nicht ganz ausgeschlossen werden, steht jedoch im Widerspruch zu den Ergebnissen der Röntgen-Streuung, und aus den hier vorliegenden Resultaten lassen sich keine überzeugenden Argumente für einen r-Punkt-Übergang ableiten. Man muß somit zunächst davon ausgehen, daß unterhalb von T_{C1} eine tetragonale Struktur mit der Raumgruppe D_{4h}^6 vorliegt. Die primitive Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten mit gegenphasig gedrehten $SeBr_6$ - Oktaedern.

6. 7. K_2SnBr_6

6. 7. 1. Literaturdaten

K_2SnBr_6 ist bei Raumtemperatur monoklin. Diese Analyse von Röntgendaten wurde von Higashi et al (⁵⁵) vorgelegt, nachdem es vorher widersprüchliche Meinungen über die Struktur gegeben hatte. Man war von einer tetragonalen (⁵⁶) und sogar kubischen Struktur (⁵⁷) ausgegangen, jedoch sind diese Strukturanalysen weder mit NQR (⁵⁸) noch mit Ramandaten (²⁶) vereinbar. Higashi et al haben belegt, daß es sich bei K_2SnBr_6 um eine verzerrte K_2PtCl_6 - Struktur handelt, die durch eine Rotation der $SnBr_6$ - Oktaeder aus einer solchen Hochtemperaturstruktur entstanden sein kann. Als Raumgruppe wird P_{12}/n vorgeschlagen (C_{2h}^5). Die Strukturparameter sind

$$a = 1.0621 \text{ nm}$$

$$b = 0.7427 \text{ nm}$$

$$c = 0.7442 \text{ nm}$$

$$\beta = 90.18^\circ$$

Die Verzerrung des Kristalls aus der kubischen Phase kann durch eine Rotation der $SnBr_6$ - Oktaeder von 8.1° um die a- Achse und um 7.48° um die b- Achse beschrieben werden. Diese Rotationen führen zu drei nicht äquivalenten Bromplätzen, was durch drei Resonanzlinien im NQR- Spektrum dokumentiert wird.

Oberhalb von Raumtemperatur werden zwei Phasenumwandlungen bei $T_{C1}=399K$ und $T_{C2}=375K$ gefunden (⁵⁸). Die NQR- Ergebnisse deuten auf eine kubische Struktur oberhalb T_{C1} und eine tetragonale Symmetrie zwischen T_{C1} und T_{C2} hin. Unterhalb von $315 K$ (⁵⁹), bzw. $380 K$ (²⁶) werden "weiche" Moden im Ramanspektrum gefunden. Dies läßt den Schluß zu, daß zumindest eine , wahrscheinlich aber beide Phasenumwandlungen durch die kondensierende Rotationsmode

getrieben werden. Oberhalb von 375 K sind die weichen Moden noch sichtbar, also muß der Übergang bei 399 K von der Rotationsmode getrieben werden. Bei Raumtemperatur sind die Oktaeder um zwei verschiedene Achsen gedreht. Bei einer Linearkombination von Oktaederdrehungen um verschiedene Winkel um zwei vierzählige Achsen bei T_{c1} kann die Struktur zwischen T_{c1} und T_{c2} nicht tetragonal sein, wie es die NQR- Ergebnisse nahelegen. Folglich werden die Oktaeder bei jedem Übergang um eine andere vierzählige Achse gedreht. Offen bleibt bisher, welche Phasenbeziehung die Drehungen haben, ob es sich also um X-Punkt- oder r-Punkt-Übergänge handelt.

6. 7. 2. Ergebnisse der Brillouin-Streuung an K_2SnBr_6

Die elastischen Konstanten von K_2SnBr_6 wurden im Bereich $395\text{ K} < T < 446\text{ K}$ gemessen. Oberhalb von 450 K war eine Detektion des Brillouin-Streulichts nicht mehr möglich, weil die Fenster des Ofens von innen beschlagen waren. Oberhalb von 395 K war keine Aufspaltung der transversalen Mode in $[\frac{1}{2}11]$ -Richtung zu erkennen, wie sie unterhalb des Phasenübergangs zu erwarten ist und bei den anderen A_2BX_6 -Verbindungen auch beobachtet wurde. Deshalb wurde der Phasenübergang durch Messung der Depolarisation des Brillouin-Streulichts lokalisiert. Das Experiment wurde an der longitudinalen Mode in $[111]$ -Richtung durchgeführt. Das Spektrometer wurde auf eine Brillouin-Linie gefahren. Zwischen Probe und Spektrometer wurde ein Polarisationsfilter gestellt, die Polarisationsrichtung wurde um 90° gegenüber der des einfallenden Laserlichts gedreht. Da bei einem kubischen Kristall das von einer longitudinalen Mode gestreute Licht die

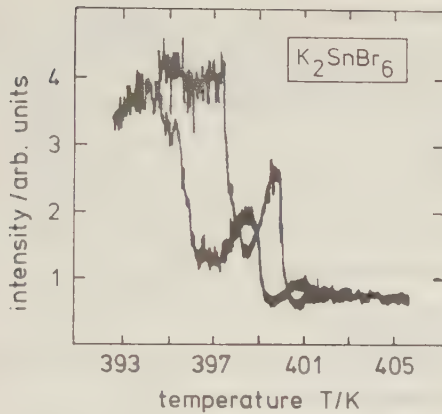


Abb. 27:
Depolarisation des
Brillouin - Streulichts
von K_2SnBr_6

gleiche Polarisationsrichtung hat wie das einfallende Licht, ist die bei dieser Anordnung gemessene Intensität nahe Null. Nun wurde die Proben­temperatur langsam von 405 K bis etwa 393 K abgesenkt, gleichzeitig wurde die Intensität des Streulichts beobachtet. Bei 399 K steigt die Intensität infolge der Depolarisation des Streulichts plötzlich an; es folgt ein kleiner Einbruch und ein erneuter noch stärkerer Anstieg der Intensität bei 395 K. Unterhalb dieser Temperatur ist das Brillouin - Streulicht vollständig depolarisiert. Wird nun die Temperatur wieder erhöht, so ist der umgekehrte Prozeß zu beobachten, allerdings mit einer Hysterese von 1 bis 2 K. Mit diesem Verfahren kann die Phasenübergangstemperatur auf etwa 399 K beim Kühlen und 400 K beim Heizen fixiert werden. Wegen der Hysterese muß es sich um eine Phasenumwandlung erster Ordnung handeln. Das Ergebnis ist konsistent mit der Beobachtung von Swanson (⁵⁹), der bei der Doppelbrechung ebenfalls eine Hysterese von 1 bis 2 K fand.

Auch bei einem tetragonalen Kristall dürfte das Brillouin - Streulicht bei einem 180° - Streuexperiment nicht depolarisiert sein. Als Ursache für die gemessene Depolarisation kommt daher nur die

Drehung der Polarisationssebene sowohl des einfallenden als auch des gestreuten Lichts aufgrund der Doppelbrechung in Frage. Wegen der Domänenbildung werden nicht alle Lichtanteile gleichmäßig beeinflusst; eine vollständige Depolarisation ist die Folge. Die elastische Konstante $1/2(C_{11}-C_{12})$ hat im gesamten untersuchten Temperaturbereich einen positiven Temperaturkoeffizienten. Die Abnahme über den gesamten Meßbereich von 0.5 GPa ist gering im Vergleich zu anderen Hexahalogenometallaten, kann aber im Rahmen des bekannten Modells verstanden werden. Da es sich offensichtlich um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt, kann angenommen werden, daß die Frequenz der soft mode am Übergang deutlich größer als Null ist. Die Differenz der elastischen Konstanten C_E in der kubischen und tetragonalen Phase wird umso kleiner, je größer die Frequenz der soft mode bei T_c ist.

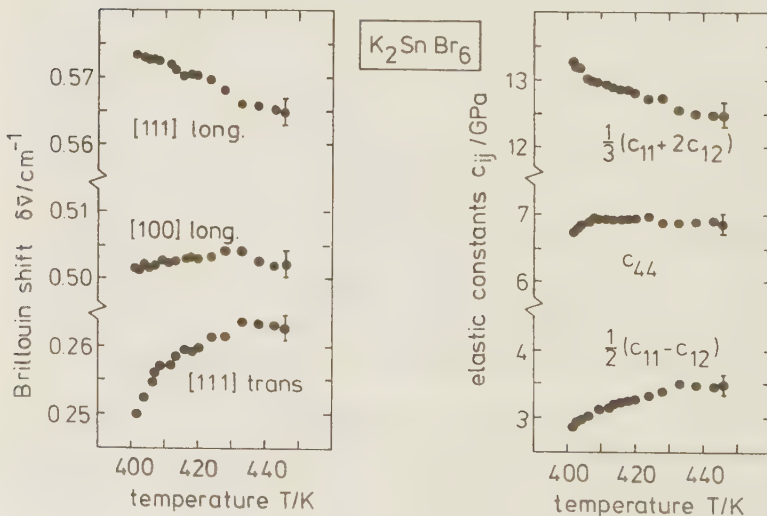


Abb. 28: Temperaturabhängigkeit der Brillouin-Verschiebungen und elastischen Konstanten von K_2SnBr_6

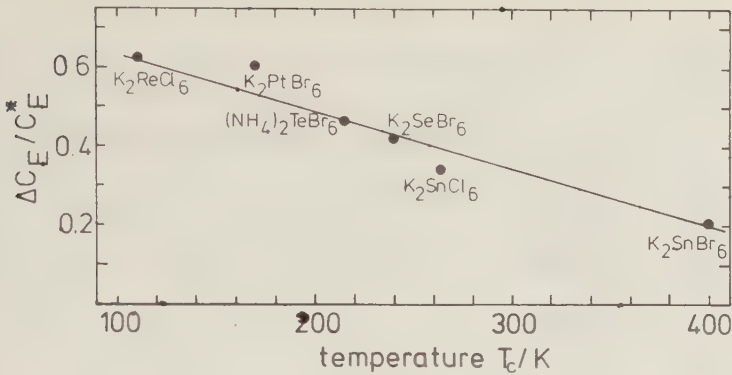


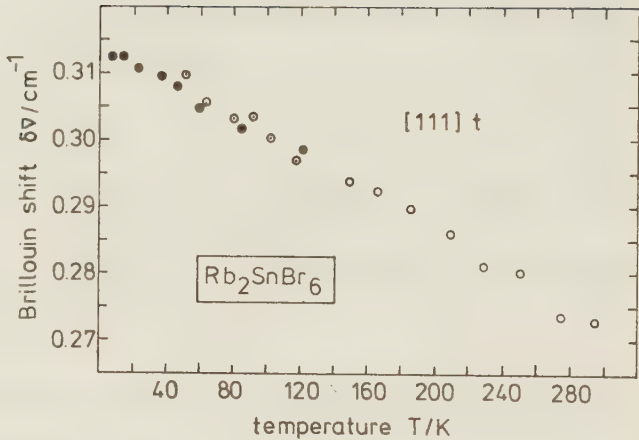
Abb. 29: Abhängigkeit der Stärke der elastischen Anomalie von der Phasenübergangstemperatur

Andererseits geht der Trend in den Hexahalogenometallaten dahin, daß die Größe der elastischen Anomalien mit steigender Phasenübergangstemperatur abnimmt. In K_2ReCl_6 beträgt die Differenz $C_E - C_E^*$ am Phasenübergang 3.96 GPa, das heißt, C_E nimmt um 62% ab. In K_2SnBr_6 sind es noch etwa 20%. Zwischen diesen beiden Extremen verändert sich die Differenz $C_E - C_E^*$ etwa linear mit der Temperatur. Unter diesem Gesichtspunkt fällt K_2SnBr_6 keineswegs aus dem Rahmen, sondern bestätigt mit der vergleichsweise geringen Anomalie nur die allgemeine Tendenz.

Leider hat die offensichtlich schwache Kopplung der soft mode an das elastische Verzerrungsfeld zur Folge, daß die Brillouin-Untersuchungen keinen Aufschluß über ein Weichwerden des Schermoduls C_{44} geben können. Damit muß die Frage, in welcher Reihenfolge die Phasenumwandlungen in K_2SnBr_6 stattfinden, noch offenbleiben.

6. 8. Rb_2SnBr_6

Abb. 30:
Temperaturab-
hängigkeit der
Brillouin-Ver-
schiebung der
transversalen
Mode in $[111]$ -
Richtung.



Rb_2SnBr_6 ist im gesamten bisher untersuchten Temperaturbereich ($T > 10\text{K}$) kubisch. Bei Raumtemperatur wird ein Radiusverhältnis von 0.95 gefunden, was nach dem sterischen Modell einen Phasenübergang unterhalb von Raumtemperatur erwarten ließe. Da dieser Phasenübergang bisher nicht gefunden wurde, besteht die Möglichkeit, daß es sich hier um einen inzipienten Phasenübergang handelt. Das würde bedeuten, die Rotationsmode beginnt weich zu werden, die Temperaturskala reicht aber nicht aus, die Umwandlung stattfinden zu lassen. Indizien für ein solches "presoftening" wurden schon gefunden (⁶⁰). Da es für die Kopplung an das elastische Verzerrungsfeld in der Hochtemperaturphase gleich ist, ob der Phasenübergang stattfindet oder nicht, sondern es nur auf die Fluktuationen des Ordnungsparameters ankommt, müßte auch ein presoftening der Rotationsmode einen Einfluß auf die elastischen Konstanten haben. Von den meßbaren Moden sollte dann die transversale Mode in $[111]$ -Richtung den größten Effekt zeigen. Des-

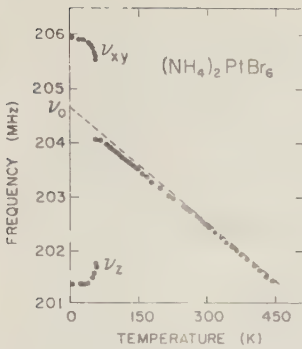
halb wurde nur die Temperaturabhängigkeit der Brillouin - shift dieser einen Mode gemessen. Das Ergebnis ist in Abb.30 zu sehen. Die unterschiedlichen Symbole entsprechen verschiedenen Meßbreiten. Der tiefste Meßpunkt liegt bei 8 K. Innerhalb des Meßbereichs sind keine Anzeichen für eine elastische Anomalie zu sehen. Ein inzipienter Phasenübergang in Rb_2SnBr_6 kann deshalb ausgeschlossen werden.

6. 9. Der Phasenübergang von $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$

6. 9. 1. Literaturdaten

Die ersten NQR - Untersuchungen stammen auch hier von Nakamura und Kubo (⁶¹). Sie fanden zwischen Raumtemperatur und 77 K eine einzelne Absorptionslinie, also eine kubische Kristallstruktur. Bei 273 K wurde eine Diskontinuität in der Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz gefunden, die aber nicht erklärt werden konnte. Neuere NQR - Daten von Wizniewska und Armstrong (⁶²) zeigen diese Diskontinuität nicht, es wurde jedoch bei 58 K eine Aufspaltung der NQR - Linie in zwei Komponenten beobachtet. Anhand des von O'Leary und Wheeler vorgestellten Modells wurden diese Resultate als Folge eines durch die Rotation starrer PtBr_6 - Oktaeder um eine vierzählige Achse verursachten Phasenübergangs interpretiert. Es fällt jedoch auf, daß im Gegensatz zu den anderen Hexahalogenomethylaten der Schwerpunkt der mit der Intensität gewichteten Absorptionslinien erhalten bleibt. Ähnliches Verhalten wurde nur noch in Rb_2PtI_6 beobachtet. McElroy und Armstrong führten aus (⁶³), daß eine Oktaederdrehung in der Tieftemperaturphase zu einer Verschiebung des Massenzentrums im NQR - Spektrum führen sollte. Bei einem Übergang, der allein durch eine tetragonale Verzerrung des Gitters charakterisiert ist, bleibt das Massenzentrum jedoch erhalten. Eine Verlängerung der c - Achse um 2% könnte die gemessene Aufspaltung erklären. Bei K_2ReCl_6 dagegen waren nur 0.3% gefunden worden.

Ein Indiz für die Richtigkeit dieser Hypothese lieferten die Neutronenstreudaten von Sutton et al (⁶⁴). Sie können im Rahmen des Modells von McElroy und Armstrong verstanden werden. Es wird tatsächlich eine tetragonale Verzerrung des Gitters gefunden, der



Parameter	65 K O_h^5 ($Fm\bar{3}m$)	4.2 K D_{4h}^{17} ($I4/mmm$)
a (Å)	10.2917 ± 0.0004	10.2446 ± 0.0004
c (Å)	—	10.4828 ± 0.0006
$r(\text{Pt}-\text{Br})$ (Å)	2.471 ± 0.003	2.467 ± 0.008
$\theta_{\text{eq}13}$ (deg)	—	0
$\langle u_{\text{Pt}}^2 \rangle$ (Å ²)	0.023 ± 0.001	0.024 ± 0.001
$\langle u_{\text{Br}}^2 \rangle$ (Å ²)	0.010 ± 0.001	0.010 ± 0.001
$\langle \theta_{\text{Pt}}^2 \rangle$ (deg ²)	9.6 ± 1.0	19.4 ± 0.8
$\langle \theta_{\text{NH}_4}^2 \rangle$ (deg ²)	481 ± 13	459 ± 16
R_{profile}	9.4	18.5

Tab. 15: Strukturdaten von $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$ (nach Sutton et al)

Abb. 31: Aufspaltung der NQR-Linien von $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$ (nach McElroy)

Drehwinkel der Oktaeder in der Tieftemperaturphase wird mit 0° angegeben. Die Tieftemperaturphase hat die Raumgruppe D_{4h}^{17} ($I4/m$). Aufgrund der Raman- Daten von Freire d'Aguiar kann weitgehend ausgeschlossen werden, daß der Übergang in $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$ von einer optischen soft mode getrieben wird. Die in der Tieftemperaturphase ramanaktive Rotationsmode ist in drei Komponenten aufgespalten, die alle nur schwache Temperaturabhängigkeit zeigen. Das plötzliche Auftreten neuer Linien im Raman- Spektrum schon kurz unterhalb der Phasenumwandlung läßt auf einen Übergang erster Ordnung schließen.

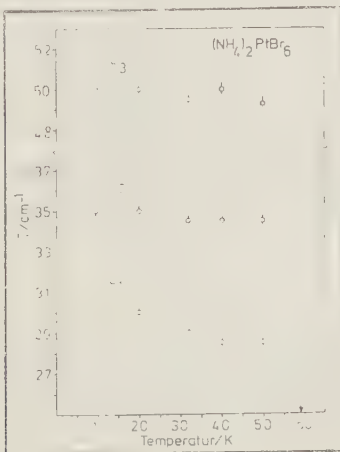


Abb. 32: Temperaturabhängigkeit der tiefliegenden Moden im Raman- Spektrum von $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$ (⁴⁷)

6. 9. 2. Meßergebnisse und Diskussion

Brillouin- Streuung an $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$ wurde zwischen 53 K und 300 K durchgeführt. Als Lichtquelle diente ein He- Ne- Laser ($P=25\text{mW}$). Die untersuchten dunkelroten Einkristalle hatten Kantenlängen bis zu 1 mm. Messungen unterhalb von T_C waren nicht möglich, da die Streuintensität der transversalen Moden für eine Auswertung nicht mehr ausreichte. Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten oberhalb T_C ist in Abb. (33) gezeigt. Der Kompressionsmodul $1/3(C_{11}+2C_{12})$ und der Schermodul C_{44} zeigen in der Nähe von T_C geringe Anomalien. Es sind Anzeichen für einen positiven Temperaturkoeffizienten von C_{44} unterhalb von 110 K zu sehen; die Meßgenauigkeit reicht für eine gesicherte Aussage aber nicht aus. Die symmetrieadaptierte Konstante $1/2(C_{11}-C_{12})$ zeigt deutlich anomales Verhalten unterhalb von 150 K. Sie nimmt von 5.8 GPa bei 150 K auf 5.25 GPa bei T_C ab. Eine Kopplung an die Rotationsmode kommt als Ursache für diese Anomalie nicht in Frage. $C_E(T)$ kann auch nicht durch das für diese Kopplung typische $(T-T_C)^{-1/2}$ -Gesetz beschrieben werden, sondern die Abnahme erfolgt unterhalb von 160 K exakt linear. Durch die Funktion

$$C_E(T) = 5.064 \text{ GPa} - T \cdot 5.095 \cdot 10^{-3} \text{ GPa/K} \quad (105)$$

werden die Meßpunkte sehr gut gefittet. Ein Hinzufügen von Termen höherer Ordnung bringt keine Verbesserung. Man kann deshalb davon ausgehen, daß man es hier mit einem linearen Abfall der Kraftkonstanten C_E zu tun hat. Welche Folgerungen können aus diesem Verhalten gezogen werden?

Die Fakten sind:

- Die Struktur unterhalb von T_C entsteht durch tetragonale Verzerrung des kubischen Gitters.

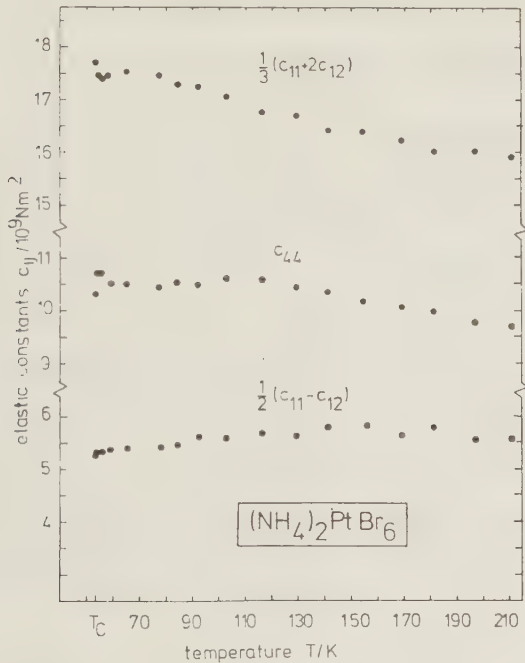
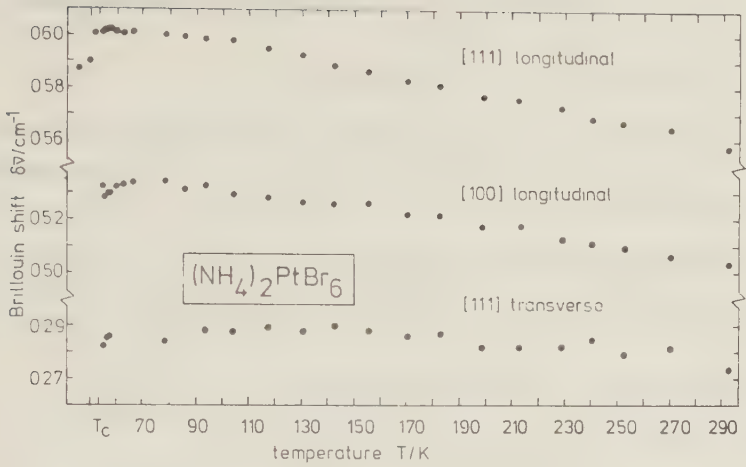


Abb. 33: Temperaturabhängigkeit der Brillouin - Verschiebungen und elastischen Konstanten von $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$

- Das c/a- Verhältnis in der Tieftemperaturphase beträgt 1.02
- Die Rotationsmode ist nicht weich.
- Der Phasenübergang ist erster Ordnung.
- Die elastische Konstante $1/2(C_{11}-C_{12})$ nimmt in der Hochtemperaturphase linear mit der Temperatur ab, wenn man sich dem Phasenübergang nähert.

All diese Phänomene lassen sich einfach erklären, wenn man annimmt, daß $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$ bei 58 K einen elastischen Phasenübergang durchläuft.

Die Abweichung des c/a- Verhältnisses vom Wert 1 ist durch die symmetrieadaptierte elastische Verzerrung

$$\eta_2 = 1/\sqrt{3} (2\eta_{33} - \eta_{11} - \eta_{22}) \quad (106)$$

gegeben. Diese Größe kann als Ordnungsparameter bezeichnet werden. Aus der Landau- Theorie (*) folgt, daß im Falle eines elastischen Phasenübergangs die mit dem Ordnungsparameter korrespondierende Kombination von elastischen Konstanten am Phasenübergang linear gegen Null gehen sollte. Diese Aussage gilt für einen Phasenübergang zweiter Ordnung. Liakos und Saunders (**) haben gezeigt, daß für den Fall, daß die irreduzible Verzerrungskomponente η_2 der Ordnungsparameter ist, der Phasenübergang nicht zweiter Ordnung sein kann. $1/2(C_{11}-C_{12})$ kann klein werden, sollte aber am Phasenübergang nicht verschwinden. Diese Aussagen treffen nach den bisher vorliegenden Experimenten auf $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$ zu. Als Erklärung wird deshalb ein elastischer Phasenübergang vorgeschlagen. Ordnungsparameter ist die elastische Verzerrung η_2 .

7. Ultraschall - Dämpfung und Brillouin - Linienbreiten

7. 1. Literaturdaten über K_2SnCl_6

Die Struktur von K_2SnCl_6 wurde zum ersten Mal von Dickinson (66) angegeben. Morfee et al (67) fanden bei Messungen der spezifischen Wärme einen Phasenübergang bei 262 K und nahmen als Ursache eine Rotation der $SnCl_6$ - Oktaeder an. Ein zweiter Phasenübergang wurde bei NQR- (58 68) und DTA - Untersuchungen (4) gefunden. Bei Mößbauer- Studien konnte dagegen nur ein Phasenübergang nachgewiesen werden (69). Mit Röntgen- und Neutronenstreuung (70 71) konnten danach eindeutig zwei Phasenumwandlungen bei T_{C1} = 262 K und T_{C2} = 255 K detektiert werden. Diffuses Röntgen- Streulicht wurde auf einen tiefliegenden Phononast zwischen r- und X- Punkt zurückgeführt (71 72)

Boysen (70) erklärte die Phasenumwandlung bei T_{C1} mit einer Drehung der Oktaeder um eine [001]- Achse, die durch eine A_{2g} - Mode am X- Punkt beschrieben wird. Als Struktur unterhalb T_{C1} wurde D_{4h}^6 angegeben. Der untere Phasenübergang werde durch eine gleichphasige Drehung aller Oktaeder um die [110]- Achse charakterisiert. Diese Interpretation steht in Einklang mit den Resultaten der Raman-Streuung (73). Dort wurden unterhalb von 250 K zwei weiche optische Mode gefunden, die für die beiden Phasenübergänge verantwortlich sind. Eine umgekehrte Reihenfolge der Übergänge konnte jedoch noch nicht ausgeschlossen werden.

Mit der vorgeschlagenen Raumgruppe D_{4h}^6 unterhalb von T_{C1} ist das Auftreten von drei NQR- Linien, wie es gemessen wurde (58 68 74), nicht zu verstehen. Aufgrund von Ergebnissen der Brillouin-Streuung und einer Landau- Analyse der möglichen Tieftemperaturphasen (13) schlugen Henkel et al als mögliche Struktur unterhalb von T_{C1} die orthorhombische Raumgruppe D_{2h}^2 vor. Die Rönt-

genstreuung an Einkristallen bestätigte später die orthorhombische Struktur (⁷⁵).

Mit inelastischer Neutronenstreuung (¹⁵) wurde bestätigt, was aufgrund der Lichtstreuung schon als sicher galt: Der Phasenübergang bei T_{C1} wird von der A_{2g} -Komponente der Rotationsmode am X- Punkt getrieben. Aus der Extrapolation der Phononfrequenz wird $T_{C1}^I = 257$ K gefunden, was in Übereinstimmung mit der Landau-Analyse einen Übergang erster Ordnung nahelegt.

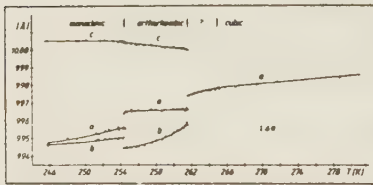
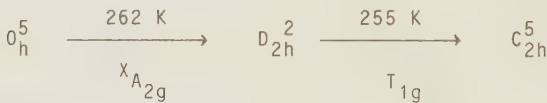


Abb. 34:
Orthorhombische Aufspaltung
der Gitterkonstanten von
 K_2SnCl_6 (nach Kugler et al)

Damit ergibt sich folgender Ablauf der Phasenumwandlungen:



Mit NQR gelang es, das Phasendiagramm für hydrostatische Drucke bis 0.4 GPa (4kbar) zu erstellen. Unter Druck wird der Übergang bei T_{C1} zu höheren, der Übergang bei T_{C2} zu tieferen Temperaturen verschoben (⁷⁴):

$$\partial T_{C1} / \partial p = 1.35 \text{ K} / 10^8 \text{ Pa}$$

$$\partial T_{C2} / \partial p = -1.25 \text{ K} / 10^8 \text{ Pa}$$

(107)

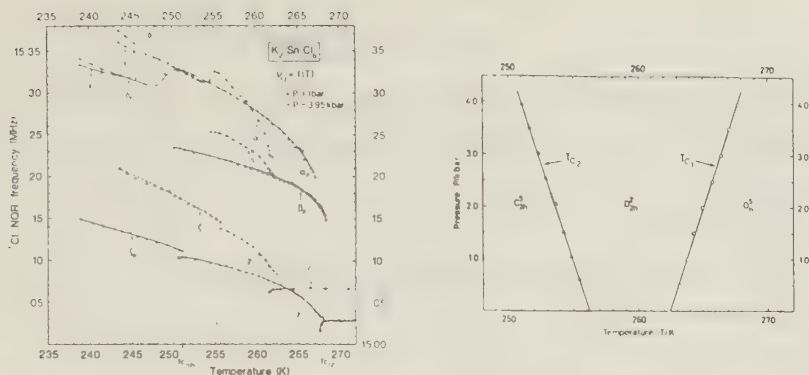


Abb. 35: NQR- Frequenz und Phasendiagramm von K_2SnCl_6
(nach Dimitropoulos und Pelzl)

7. 2. Elastische Konstanten von K_2SnCl_6

K_2SnCl_6 war die erste A_2BX_6 - Verbindung, in der elastische Anomalien gefunden wurden (¹³). Die Ergebnisse der Brillouin - Streuung konnten mit Ultraschall bestätigt und verfeinert werden (¹⁶).

In dieser Arbeit wurden die elastischen Konstanten oberhalb von 320 K gemessen. Abb. 36 zeigt eine Zusammenfassung aller Ergebnisse und einen Fit von C_E mit einem Wurzelgesetz.

Bei dem gezeigten Fit wurde $T_c = 257 \text{ K}$ gesetzt, was mit dem Ergebnis der Neutronenstreuung übereinstimmt. Aufgrund der Tatsache, daß bei den Brillouin- Untersuchungen eine Renormierung von $1/2(C_{11}-C_{12})$, nicht aber von C_{44} gefunden wurde, hatte man die A_{2g} - Komponente als den Phasenübergang bei T_{c1} treibende Mode identifiziert. Mit Ultraschall hatte man bei T_{c1} auch eine geringe Anomalie von C_{44} gefunden, die im Rahmen des vorgestellten Modells nicht erklärbar war.

Während der Ultraschall - Experimente wurde auch die Dämpfung der transversalen Mode in $[111]$ - Richtung gemessen. Einige Kelvin oberhalb der Phasenübergangs ist ein starker Anstieg der Dämpfung

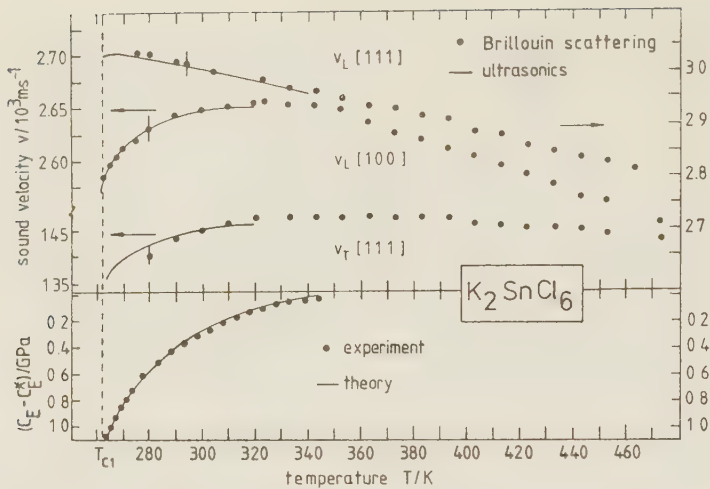


Abb. 36: Zusammenfassung der Daten über die elastischen Konstanten zweiter Ordnung von K_2SnCl_6

zu verzeichnen. Diese kritische Dämpfung kann ebenso wie die Abnahme der Schallgeschwindigkeit auf eine Wechselwirkung mit der soft mode zurückgeführt werden. Für die "gemischte" Mode in [111]- Richtung, deren Ausbreitungsgeschwindigkeit sowohl von C_{44} als auch von $C_{11}-C_{12}$ abhängt, ist der Anstieg der Dämpfung nicht überraschend. Es ist jedoch wegen des Fehlens weiterer Messungen nicht möglich, den Imaginärteil der elastischen Konstanten C_{44} und $1/2(C_{11}-C_{12})$ auszurechnen. Die Frage ist also, ob der starke Anstieg der Dämpfung, wie erwartet, durch den Imaginärteil von C_E verursacht wird, oder ob auch C_{44} einen Beitrag liefert.

Aus diesem Grund wurde die Dämpfung von zwei transversalen Moden gemessen, deren Ausbreitungsgeschwindigkeiten allein durch C_E oder C_{44} bestimmt sind. Von besonderem Interesse ist ein Vergleich mit einer Substanz, die einen r - Punkt-Übergang durchläuft.

7. 3. Literaturdaten über $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$

Die Dämpfung in K_2SnCl_6 sollte mit der Dämpfung in $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ verglichen werden. $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ durchläuft bei $T_{C1} = 157 \text{ K}$ einen r- Punkt- Übergang von der kubischen Phase in eine tetragonale Phase (58 67 77). Ultraschall- Experimente zeigen Anomalien von $1/2(C_{11}-C_{12})$ und C_{44} in der kubischen Phase (21), die denen von K_2ReCl_6 sehr ähnlich sind. Die Autoren bieten eine andere Erklärung der experimentellen Daten an, die zu einer unterschiedlichen Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von $1/2(C_{11}-C_{12})$ und C_{44} führt. Sie interpretieren die elastischen Anomalien als kritisches Verhalten und sagen für C_E eine logarithmische Temperaturabhängigkeit, für C_{44} ein Potenzgesetz der Form $(T-T_C)^{-1}$ voraus.

Eigene Untersuchungen haben gezeigt, daß sich die Daten von Negita et al auch mit dem $T/\sqrt{T-T_C}$ - Gesetz fitten lassen, ebenso wie der anomale Anteil von C_E in K_2ReCl_6 durch ein logarithmisches Gesetz. Es ist jedoch nicht klar, ob man das elastische Verhalten 50 K oberhalb des Phasenübergangs noch mit einem kritischen Exponenten beschreiben darf.

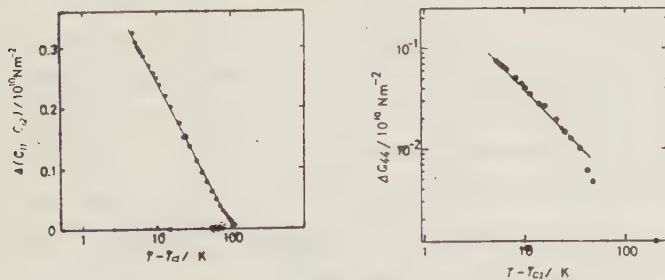


Abb. 37: Anomaler Anteil der elastischen Konstanten $C_{11} - C_{12}$ und C_{44} von $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ in logarithmischer Darstellung (nach Negita et al)

7. 4. Ultraschall - Dämpfung in K_2SnCl_6 und $(NH_4)_2SnBr_6$

Die Dämpfung von Ultraschall- Wellen wurde in K_2SnCl_6 für die transversalen Moden $\underline{q} \parallel [110]$, $\underline{e} \parallel [1\bar{1}0]$ und $\underline{q} \parallel [100]$, $\underline{e} \parallel [001]$ und die longitudinale Mode $\underline{q} \parallel [001]$, $\underline{e} \parallel [001]$ untersucht.

Die Proben wurden mit etwa 5K/h abgekühlt. Während des Abkühlvorgangs wurden abwechselnd die Schallgeschwindigkeit und die Dämpfungskonstante aufgezeichnet. Im Bereich geringer Dämpfung (bis 1.5 cm^{-1}) wurde der Echofolge eine e- Funktion überlagert. Nahe am Phasenübergang wurde die Höhe des ersten Echos gemessen. Die Dämpfungskonstante für die beiden transversalen Mode betrug bei Raumtemperatur etwa 0.65 cm^{-1} . Für die longitudinale Mode war die Dämpfung etwas geringer: 0.46 cm^{-1} . Diese Dämpfung weit entfernt von einer Phasenumwandlung wird verursacht durch Umwandlung der Wellenenergie in Wärme, Streuung der Welle an Fehlstellen und Rissen im Kristall.

Bei Annäherung an den Phasenübergang steigt die Dämpfung an. Für die longitudinale Mode nimmt die Dämpfung in einem Bereich von 10 K oberhalb des Phasenübergangs zu. Das Maximum wird bei T_c erreicht. Unterhalb von T_c nimmt die Dämpfung wieder ab, hat aber ein höheres Niveau als oberhalb des Phasenübergangs. Da in dieser Phase kein Einkristall mehr vorliegt, sondern orthorhombische Domänen mit unterschiedlicher Orientierung, läßt sich die relativ hohe Dämpfung mit einer Streuung der Ultraschall-Welle an Domänengrenzen erklären.

Im gleichen Bereich wie bei der longitudinalen Mode nimmt auch die Dämpfung der transversalen Mode, die mit C_E korreliert ist, zu. Im Gegensatz zur longitudinalen Mode konnten jedoch unterhalb des Phasenübergangs keine Echos mehr detektiert werden. Eine Messung der Dämpfungskonstanten war sogar schon 0.75 K oberhalb des Phasenübergangs nicht mehr möglich. In diesem Bereich

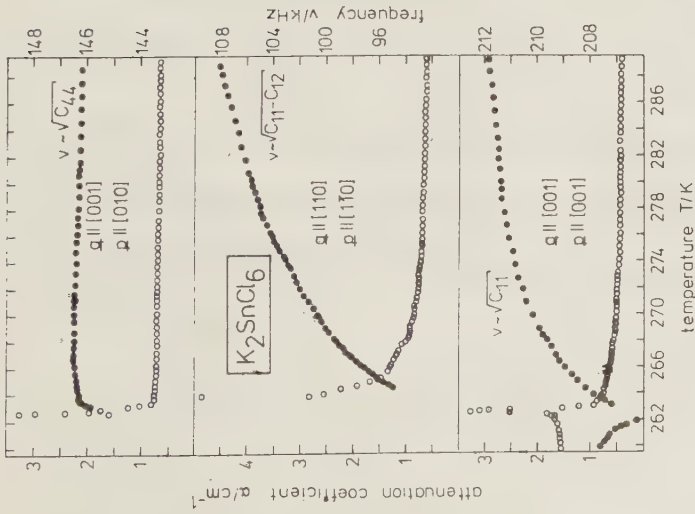
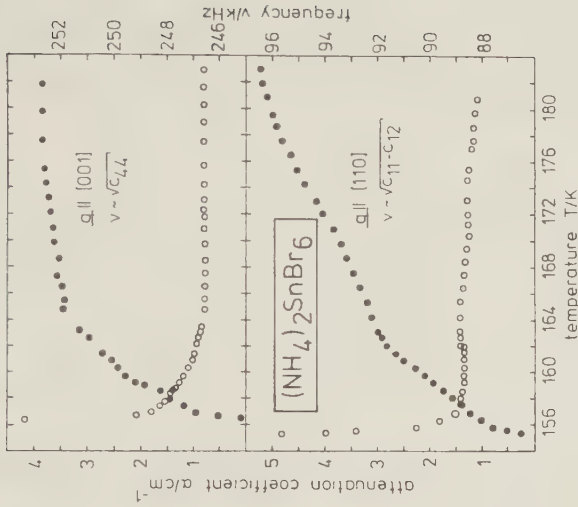


Abb. 38: (a) Ultraschall - Dämpfung in der Nähe der Phasenumwandlung von K_2SnCl_6



(b) Ultraschall - Dämpfung in der Nähe der Phasenumwandlung von $(NH_4)_2SnBr_6$

werden die Wellenfronten stark deformiert und die Amplitude der Echos ist starken Schwankungen unterworfen. Dieser Effekt wurde schon früher in der Nähe struktureller Phasenumwandlungen beobachtet (⁷⁸). Die Dämpfung der transversalen Mode in $[100]$ - Richtung dagegen bleibt bis 0.6 K oberhalb von T_C nahezu konstant. Bis dort wächst α lediglich von 0.65 cm^{-1} auf 0.71 cm^{-1} . Eine solche Zunahme kann schon durch eine geringe Veränderung des Bondings verursacht werden. Zwischen $T_C + 0.6$ K und T_C nimmt die Dämpfung dann plötzlich zu. Genau an dem Punkt, an dem die Dämpfung zunimmt, nimmt auch die Schallgeschwindigkeit plötzlich ab. Diese Abnahme der Schallgeschwindigkeit ist allerdings sowohl qualitativ (Knick) als auch quantitativ (0.5% Abnahme) nicht mit der C_E -Mode vergleichbar. Der gleichzeitige abrupte Anstieg der Dämpfung legt die Vermutung nahe, daß es sich hier um ein kritisches Phänomen handelt.

In $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ wurde ebenfalls die Dämpfung von zwei transversalen Moden untersucht. Die Dämpfung der C_E -Mode zeigt ähnliches Verhalten wie in K_2SnCl_6 . Im Bereich von 170 K bis etwa 164 K schwankten die Amplituden des 2. und 3. Echos stark, so daß sie sich nur unvollkommen durch die e-Funktion überlagern ließen. Im Gegensatz zu früheren Messungen (²¹) wurde auch bei der Schallgeschwindigkeit ein kleiner Knick beobachtet. Der Grund für diesen Effekt dürfte jedoch kein physikalischer sein, sondern die Ursache liegt wahrscheinlich in einer Veränderung des Bondings.

Im Gegensatz zu K_2SnCl_6 steigt die Dämpfung der C_T -Mode bereits 8 K oberhalb des Phasenübergangs an. Die Kurve hat das

gleiche Aussehen wie die Dämpfungskurve der C_E -Mode in K_2SnCl_6 . Beide transversalen Moden in $(NH_4)SnBr_6$ und die C_E -Mode in K_2SnCl_6 zeigen qualitativ gleiches Dämpfungsverhalten: Einen allmählichen Anstieg in einem Gebiet von einigen Kelvin, bis die Echos unmittelbar am Phasenübergang vollständig verschwinden. Diese Tatsache unterstützt die These, daß es sich bei diesen Moden um den gleichen physikalischen Effekt, die Kopplung an die soft mode, handelt, auch wenn der Bereich anomalen Verhaltens und die Kurvenform von C_E und C_T nicht völlig gleich sind. Der Vergleich mit der C_T -Mode von K_2SnCl_6 dagegen zeigt, daß diese Kopplung dort offensichtlich nicht vorliegt: Der abrupte Anstieg der Dämpfung über nur 0.6 K verbunden mit einer sehr geringen Anomalie von C_{44} bestätigt das theoretische Ergebnis, daß bei einem X-Punkt-Übergang eine Renormierung der elastischen Konstanten C_{44} im Gültigkeitsbereich der erweiterten mean-field-Theorie nicht stattfindet.

7. 5. Linienbreite der Brillouin-Linien von K_2SnCl_6

Das Analogon zur Dämpfung von Ultraschallwellen ist bei der Lichtstreuung die Linienbreite der Brillouin-Linien. Es ist zu berücksichtigen, daß die Frequenz der mit Brillouin-Streuung detektierten akustischen Phononen etwa 500 mal höher ist als die von Ultraschall-Wellen. Die Untersuchung der Linienbreiten sollte Antwort geben auf die Fragen, ob

- a) die übliche ω^2 - Abhängigkeit der Dämpfung (79 80) erfüllt ist,
- b) der Temperaturverlauf der Dämpfung mit der im Ultraschallbereich übereinstimmt.

Da die beiden transversalen Moden, die direkt C_E und C_T liefern, nicht detektiert werden können, blieb zum Vergleich nur die longitudinale Mode in [100]-Richtung übrig. Es wurden jetzt die Linienbreiten bereits publizierter Brillouin-Messungen (¹³) ausgewertet.

Das gemessene Profil einer Brillouin-Linie stellt eine Faltung dar von Apparateprofil und dem tatsächlichen Profil der Brillouin-Linie. Die Form der Brillouin-Linie ist die einer Lorentz-Kurve, das Apparateprofil ist eine Faltung aus einer Airy-Funktion und einer Gauß-Kurve. Eine unendlich schmale Linie wird durch das Spektrometer wegen der endlichen Reflektivität der Spiegel in Form einer Airy-Funktion, infolge statistisch verteilter Oberflächenunebenheiten zu einer Gauß-Kurve verbreitert. Wegen der verschiedenen Beiträge ist eine mathematische Entfaltung der Meßkurve beinahe unmöglich. Deshalb wurde ein anderes Verfahren angewendet. Geht man davon aus, daß die Linienbreite des einfallenden Laserlichts sehr klein ist ($< 0.001 \text{ cm}^{-1}$), dann repräsentiert das Profil der elastischen Linie im Brillouin-Spektrum direkt das Apparateprofil. Eine solche Linie wurde in Form von 40 x-y-Wertepaaren in einen Rechner eingegeben. Dann wurde diese Kurve mit einer im Rechner erzeugten Lorentz-Kurve variabler Breite derart gefaltet, daß die Linienbreite der gefalteten Kurve gerade der gemessenen Linienbreite der Brillouin-Linien entsprach. Die Breite der erzeugten Lorentz-Kurve stellt dann die natürliche Linienbreite der Brillouin-Linie dar. (¹⁴)

Die Temperaturabhängigkeit der auf diese Weise ermittelten Linienbreite ist in Abb. 38 dargestellt.

Ebenso wie die Ultraschalldämpfung zeigt auch die Halbwertsbreite der Brillouin-Linien bei T_C einen Anstieg um einen Faktor 13.

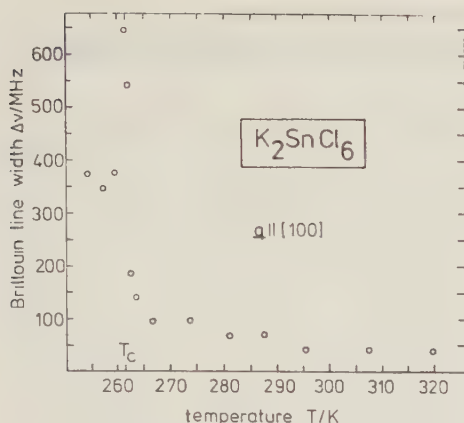


Abb. 39:
Linienbreite des Brillouin-
Streulichts der longitudinalen
Mode in [100]-
Richtung von K_2SnCl_6

Nach Erreichen eines scharfen Maximums bei T_c ist in der Tieftemperaturphase eine Abnahme der Linienbreite zu beobachten. Das Niveau unterhalb des Phasenübergangs liegt wie bei der Ultraschall-Dämpfung deutlich über dem der kubischen Phase.

Die Linienbreite der Brillouin-Linien kann über eine Fourier-Transformation in eine Dämpfungskonstante umgerechnet werden. Die Fouriertransformierte einer Lorentzkurve mit der Halbwertsbreite Γ ist eine abfallende e-Funktion mit der Zeitkonstanten $\Gamma/2$:

$$F\left(\frac{\Gamma/2}{(\Gamma/2)^2 + (\omega - \omega_0)^2}\right) = e^{-\Gamma/2 t} \quad (108)$$

Für zwei Temperaturen wurden die Linienbreiten und Dämpfungskonstanten verglichen:

$$\begin{aligned} 300 \text{ K: } & \Delta\omega = 314 \text{ MHz, } \alpha' = 9.6 \text{ } \mu\text{s} \\ 262 \text{ K: } & \Delta\omega = 4.08 \text{ GHz, } \alpha = 0.709 \text{ } \mu\text{s} \end{aligned} \quad (109)$$

Die Phononfrequenz beträgt

$$\begin{aligned} \text{Brillouin-Streuung: } & \nu = 12 \text{ GHz} \\ \text{Ultraschall: } & \nu = 75 \text{ MHz} \end{aligned} \quad (110)$$

Postuliert man eine exponentielle Frequenzabhängigkeit der Dämpfung in der Form

$$\Delta\omega \propto \omega^\gamma \quad (111)$$

dann findet man

$$\begin{aligned} \text{bei } 300 \text{ K : } \quad \gamma &= 1.45 \\ \text{bei } 262 \text{ K : } \quad \gamma &= 1.44 \end{aligned} \quad (112)$$

Geht man von den Brillouin- Linienbreiten aus, dann bedeutet dieses Ergebnis, daß die Frequenz zu niedrigen Frequenzen weniger stark abnimmt als dies durch die übliche ω^2 - Abhängigkeit vorausgesagt wird. Bei der Beurteilung dieser Tatsache muß berücksichtigt werden, daß zwei verschiedene Meßmethoden verwendet wurden. Bei einem Ultraschall- Experiment gibt es zusätzliche Dämpfungsmechanismen wie die Reflexion an Rissen und Bonding- Probleme, die eine relativ höhere Dämpfung als bei der Brillouin- Streuung erwarten lassen.

Es ist unwahrscheinlich, daß der Einfluß der soft mode- Kopplung für die Ultraschall- Frequenz höher ist als für die mit Brillouin- Streuung detektierten akustischen Phononen. Dazu müßte der Anstieg der Linienbreite am Phasenübergang geringer sein als die zusätzliche Ultraschall- Dämpfung bei T_c . Der Exponent γ wäre bei 262 K infolgedessen geringer als bei 300 K. Außerdem müßte mit Brillouin- Streuung eine schwächer ausgeprägte Anomalie von C_E gemessen werden. Dies ist nicht der Fall. Der Grund für den niedrigen Wert von γ sollte deshalb in den verschiedenen Meßmethoden zu suchen sein.

8. Ergebnisse: Elastische Konstanten unter Druck

8. 1. Druckkoeffizienten bei Raumtemperatur

Für einige Hexahalogenometallate wurde die Abhängigkeit der elastischen Konstanten zweiter Ordnung vom hydrostatischen Druck untersucht. Dazu wurde mit Ultraschall die Variation der Schallgeschwindigkeit für die longitudinalen Moden in [111]- und [100]-Richtung sowie für die transversale Mode in [111]-Richtung gemessen. Der maximale Druck betrug bei $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ 0.2 GPa (2 kBar), bei K_2ReCl_6 und $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ 0.12 GPa (1.2 kBar). Innerhalb des Meßbereichs ist der Zusammenhang zwischen Schallgeschwindigkeit und Druck linear. In allen untersuchten Proben ist die relative Änderung der Schallgeschwindigkeit für die longitudinalen Moden fast gleich, für die transversale Mode etwas niedriger. Das bedeutet, daß die transversale Mode "weicher" ist als die longitudinalen.

Es gilt

$$\partial C_{11}/\partial p > \partial C_{12}/\partial p > \partial C_{44}/\partial p > \partial C_E/\partial p \quad (113)$$

Diese Gesetzmäßigkeit scheint eine allgemeingültige Eigenschaft von Kristallen mit Antifluoritstruktur zu sein (30). Die hier gemessenen Resultate bestätigen diese Vermutung. Sie sind zusammen mit einigen anderen in Tab. 16 zusammengestellt. Von K_2SnCl_6 wird in einem späteren Abschnitt noch ausführlich die Rede sein. Die negativen Druckkoeffizienten von $1/2(C_{11}-C_{12})$ und C_{44} in $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ (30) werden durch den strukturellen Phasenübergang bei 239 K erklärt. Aus den Druckableitungen der elastischen Konstanten zweiter Ordnung können bestimmte Kombinationen von elastischen Konstanten dritter Ordnung entnommen werden, die ebenfalls angegeben sind.

	$K_2\text{ReCl}_6$	$K_2\text{SnCl}_6$	$(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$	$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$	CaF_2
ρ/kgm^{-3}	3340	2737	3500	2410	1475	3180
C_{11}/GPa	18.25	19.0	18.43	21.9	9.265	164
C_{12}/GPa	8.84	11.5	9.84	10.6	8.60	44
C_{44}/GPa	6.95	8.4	6.96	9.7	0.884	34
C_E/GPa	4.71	3.8	4.30	5.7	0.333	60
B/GPa	11.98	14.0	12.70	14.4	8.82	84
C_{44}/C_E	1.48	2.24	1.62	1.7	2.65	0.57
$S_{11}/10^{11}\text{Pa}$	8.00	9.68	8.64	6.67	101	0.69
$S_{12}/10^{11}\text{Pa}$	-2.61	-3.65	-3.01	-2.18	49	-0.15
$S_{44}/10^{11}\text{Pa}$	14.39	11.9	14.37	10.31	113	2.94
$\kappa/10^{11}\text{Pa}$	8.35	7.14	7.87	6.96	11.3	1.19
aC_{11}/ap	8.24	8.4	9.66	9.26	5.73	6.05
aC_{12}/ap	5.80	7.6	7.22	6.76	6.71	4.35
aC_{44}/ap	2.67	3.6	3.13	3.92	-0.82	1.31
aC_E/ap	1.22	0.4	1.22	1.25	-0.42	0.85
aB/ap	6.61	7.9	8.03	7.59	6.38	4.92
B_{11}	9.75	9.9	11.14	10.77	7.08	7.70
B_{12}	5.05	6.9	6.48	6.00	6.03	3.52
B_{44}	3.86	4.8	4.31	5.14	0.21	2.44
$C_{111}+2C_{112}/10^{11}\text{Pa}$	-3.50	-4.1	-4.25	-4.64	-1.88	-18.9
$C_{123}+2C_{112}/10^{11}\text{Pa}$	-1.81	-2.9	-2.47	-2.59	-1.60	-8.66
$C_{144}+2C_{166}/10^{11}\text{Pa}$	-1.39	-2.0	-1.64	-2.22	-0.06	-5.98
α_D/K	147	161	162	240	93	724
γ_H	2.10	2.5	2.60	2.50	-2.5	1.20

Tab. 16 : Druckabhängigkeit der elastischen Konstanten einiger

Hexahalogenometallate bei Raumtemperatur. Die aC_{ij}/ap

sind die Druckkoeffizienten der "effektiven" elastischen

Konstanten, die B_{ij} die der "thermodynamischen" SOEC. (Siehe auch Seite IV)

8. 2. Mode - Grüneisen - Parameter

Aus der Druckabhängigkeit der elastischen Konstanten $\partial C_{\Gamma} / \partial p$ können Informationen über die Abhängigkeit der Frequenz ω_i mit dem Volumen gewonnen werden. Diese Abhängigkeit wird durch die Mode-Grüneisen - Parameter ausgedrückt (*):

$$\begin{aligned} \gamma_i(q) &= (-\partial \ln \omega_i(q) / \partial \ln V)_T \\ &= \frac{B}{\omega_i(q)} \frac{\partial \omega_i(q)}{\partial p} \end{aligned} \quad (114)$$

B ist der isotherme Kompressionsmodul $B = 1/3(C_{11}-C_{12})$. Mit Hilfe der elastischen Konstanten läßt sich dieser Ausdruck für $q \rightarrow 0$ umschreiben:

$$\gamma_i(q \rightarrow 0) = \frac{1}{6} + B \frac{\sum_{\Gamma} k_{\Gamma} \partial C_{\Gamma} / \partial p}{2 \sum_{\Gamma} k_{\Gamma} C_{\Gamma}} \quad (115)$$

mit $C_{\Gamma} = C_A, C_E, C_T$. Die k_{Γ} sind die Koeffizienten, mit der die elastischen Konstanten bei der Berechnung der Ausbreitungsgeschwindigkeit einer bestimmten Mode eingehen:

$$\rho v^2 = \sum_{\Gamma} k_{\Gamma} C_{\Gamma} \quad (116)$$

Die Mode- Grüneisenparameter für die akustischen Moden am Γ - Punkt sind also nichts anderes als die normierte Druckableitung einer Kombination von elastischen Konstanten zweiter Ordnung. Die Grüneisenparameter sind für alle drei akustischen Moden richtungsabhängig, wie auch die Schallgeschwindigkeit richtungsabhängig ist. Der obige Ausdruck für die Mode- Grüneisen- Parameter ist für die Hochsymmetrieachsen relativ einfach. Zur Berechnung der Richtungsabhängigkeit empfiehlt es sich jedoch, einen anderen, weniger anschaulichen, aber leichter zu handhabenden Ausdruck zu verwenden (*2 *3):

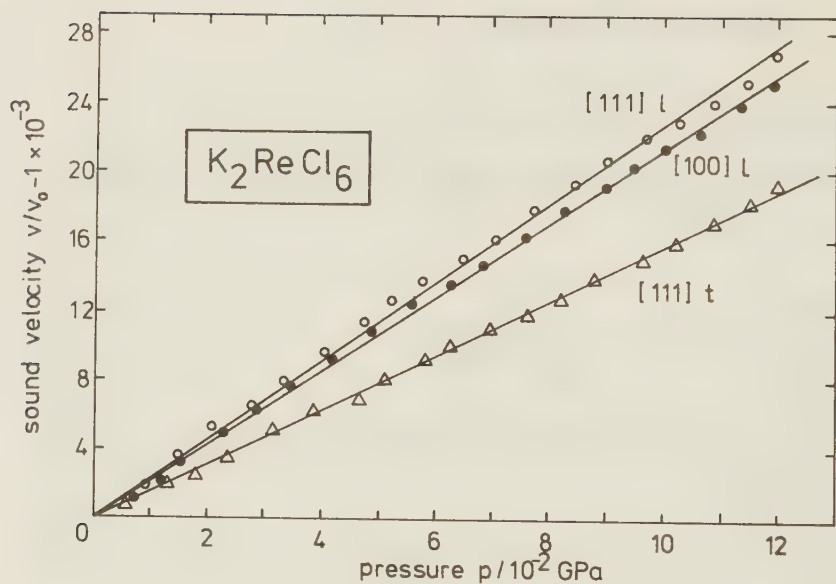
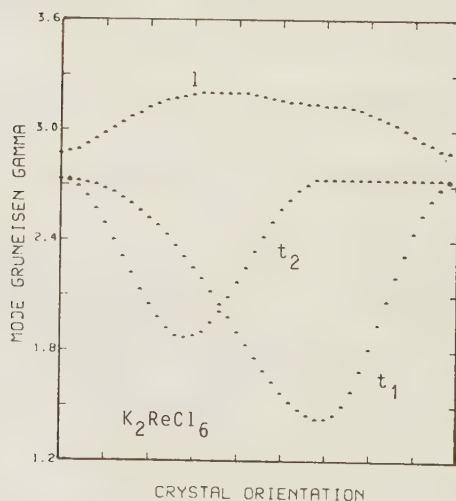


Abb. 40 (a) Druckabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in K_2ReCl_6



(b) Richtungsabhängigkeit der Druckkoeffizienten α_{C_T}/α_p , dargestellt in Form der Mode - Grüneisen-Parameter.

$$\gamma(\underline{q}, \underline{e}) = -(1/6v) (3B + 2v + k) \quad (117)$$

mit

$$v(\underline{q}, \underline{e}) = C_{11}k_1 + C_{44}k_2 + C_{12}k_3$$

$$k(\underline{q}, \underline{e}) = C_1 k_1 + C_2 k_2 + C_3 k_3$$

$$k_1(\underline{q}, \underline{e}) = q_1^2 e_1^2 + q_2^2 e_2^2 + q_3^2 e_3^2$$

$$k_2(\underline{q}, \underline{e}) = (q_2 e_3 + q_3 e_2)^2 + (q_1 e_3 + q_3 e_1)^2 + (q_1 e_2 + q_2 e_1)^2$$

$$k_3(\underline{q}, \underline{e}) = 2 (q_2 q_3 e_2 e_3 + q_1 q_3 e_1 e_3 + q_1 q_2 e_1 e_2)$$

$$C_1 = C_{111} + 2C_{112}$$

$$C_2 = C_{144} + 2C_{155}$$

$$C_3 = C_{123} + 2C_{112}$$

$\underline{q}$ bezeichnet die Ausbreitungsrichtung und $\underline{e}$ die Polarisation einer akustischen Mode. Die TOEC- Kombinationen erhält man aus den Druckableitungen der SOEC.

Die Mode- Grüneisen- Parameter γ_i sind zusammen mit den Druckkoeffizienten in Abb.39 angegeben. Die γ_i für die quasilongitudinalen Moden hängen nur schwach von der Ausbreitungsrichtung ab. Sie bewegen sich für alle untersuchten Substanzen zwischen 2 und 3.5. Für eine Schermode wird ein ausgeprägtes Minimum in [110]- Richtung gefunden, das auch in CaF_2 ⁽³²⁾ und BaF_2 ⁽³²⁾ auftaucht. Das Auftreten von Minima in Substanzen, die keinen Phasenübergang durchlaufen, läßt den Schluß zu, daß es sich hier um ein strukturspezifisches Phänomen handelt, das allerdings, wie noch gezeigt werden wird, durch die Phasenumwandlungen verstärkt wird. Die Schallgeschwindigkeit für die Mode transversal 1 hat ihr Minimum ebenfalls in [110]- Richtung.

Mit Hilfe der Mode- Grüneisen- Parameter kann der thermische Grüneisenparameter γ^{th} definiert werden:

$$\gamma^{th} = \sum_i \gamma_i c_i / \sum_i c_i \quad (118)$$

Die Summation erfolgt über alle Gittermoden, c_i ist die Einstein'sche spezifische Wärme. Der thermische Grüneisenparameter ist ein Maß für die thermische Ausdehnung des Gitters:

$$\gamma^{th} = \beta V B_S / C_p \quad (119)$$

mit

β = thermische Volumenausdehnung

V = Molvolumen

B_S = adiabatischer Kompressionsmodul

C_p = spezifische Wärme

Sowohl die Volumenabhängigkeit der Gitterschwingungen, dargestellt durch die Mode- Grüneisenparameter γ_i , als auch die thermische Ausdehnung von Kristallen haben ihre Ursache in der Anharmonizität der Gitterpotentiale: In der harmonischen Näherung treten diese Effekte nicht auf.

Um den Einfluß der Anharmonizität auf das elastische Verhalten und thermische Eigenschaften zu vergleichen, ist es nützlich, den mittleren akustischen Grüneisenparameter zu definieren. Für Temperaturen oberhalb der Debye - Temperatur wird die Wärmekapazität für jede Mode gleich der Boltzmann - Konstanten und der Hochtemperatur- Grenzwert für den mittleren Grüneisenparameter kann in der Form

$$\gamma_H = (1/3N) \sum_i \gamma_i \quad (120)$$

geschrieben werden. Der auf diese Art für die Hexahalogenometallate berechnete mittlere Grüneisenparameter ist ebenfalls in Tab. 17 angegeben.

Substanz	$\beta/10^{-5} \text{ K}^{-1}$	$C_p/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	γ^{th}	$\bar{\gamma}_H$
K_2SnCl_6	14.4 ± 1.5	220.1	1.37 ± 0.14	2.5
K_2ReCl_6	15.0 ± 1.5	214.0	1.24 ± 0.12	2.1
$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$	15.7 ± 2.1	263.6	1.31 ± 0.17	2.5

Tab. 17: Berechnung des thermischen Grüneisenparameters aus thermischer Ausdehnung und spezifischer Wärme

Der Vergleich von γ_H mit dem über die spezifische Wärme und die thermische Ausdehnung ermittelten thermischen Grüneisenparameter zeigt, daß der letztere wesentlich kleiner ist als das akustische Mittel. Dies könnte eine Folge davon sein, daß bei Raumtemperatur auch optische Moden mit kleinerem γ_i zu thermischen Eigenschaften beitragen. Die Grüneisenparameter der ramanaktiven Moden von K_2SnCl_6 bei Raumtemperatur wurden bereits bestimmt (39). Für diese Verbindung kann der Beitrag dieser optischen Moden deshalb abgeschätzt werden:

$$T_{2g}: \bar{\nu} = 170.1 \text{ cm}^{-1}, \quad \gamma_i = 0.61, \quad c_i = 0.94 k_B$$

$$A_{1g}: \bar{\nu} = 322.0 \text{ cm}^{-1}, \quad \gamma_i = 0.45, \quad c_i = 0.81 k_B$$

$$E_g: \bar{\nu} = 242.0 \text{ cm}^{-1}, \quad \gamma_i = 0.38, \quad c_i = 0.89 k_B$$

Der Mittelwert aus diesen drei Moden beträgt $\gamma_0 = 0.62$. Berücksichtigt man sie bei der Berechnung des thermischen Grüneisenparameters, so findet man

$$\bar{\gamma}_H = 1.24 \quad (121)$$

Dieser Wert liegt schon recht nahe bei dem aus thermischen Daten ermittelten $\bar{\gamma}^{\text{th}} = 1.35$. Damit wird die Vermutung bestätigt, daß bei Raumtemperatur auch optische Moden Beiträge zu thermischen Eigenschaften liefern.

8. 3. Hydrostatische Druckmessungen an K_2SnCl_6

8. 3. 1. Ergebnisse der Ultraschall - Experimente

In K_2SnCl_6 wird unter Umgebungsdruck die elastische Konstante $1/2(C_{11}-C_{12})$ weich, wenn man sich dem Phasenübergang nähert. In diesem Abschnitt werden Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten bei verschiedenen Drucken und der Druckabhängigkeit bei verschiedenen Temperaturen vorgestellt. Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse für einige ausgewählte Moden. Aufgetragen ist jeweils die Änderung der Schallgeschwindigkeit bei Anlegen eines hydrostatischen Druckes oder bei Temperaturänderung.

Für die longitudinale Mode in $[110]$ - Richtung ändert sich die Druckableitung in der Nähe der Phasenumwandlung kaum. Dieses Resultat ist konsistent mit dem Ergebnis, daß die Temperaturabhängigkeit dieser Mode auch nur eine geringe Anomalie bei Annäherung an T_c zeigt.

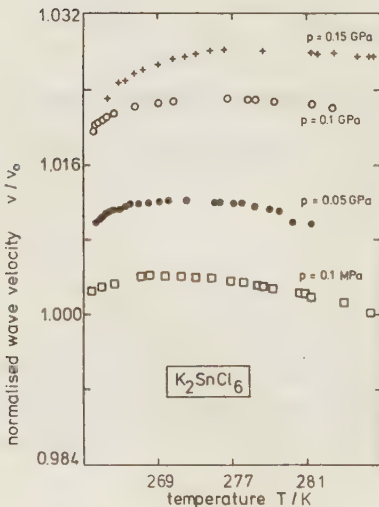


Abb. 41:
Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Mode in $[110]$ -Richtung, $\rho v^2 \propto C_{11} + C_{12} + 2C_{44}$, bei verschiedenen Drucken oberhalb T_c

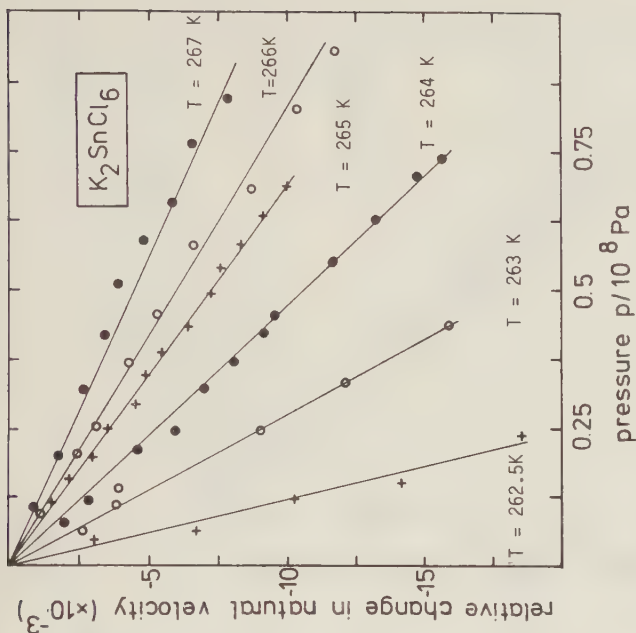
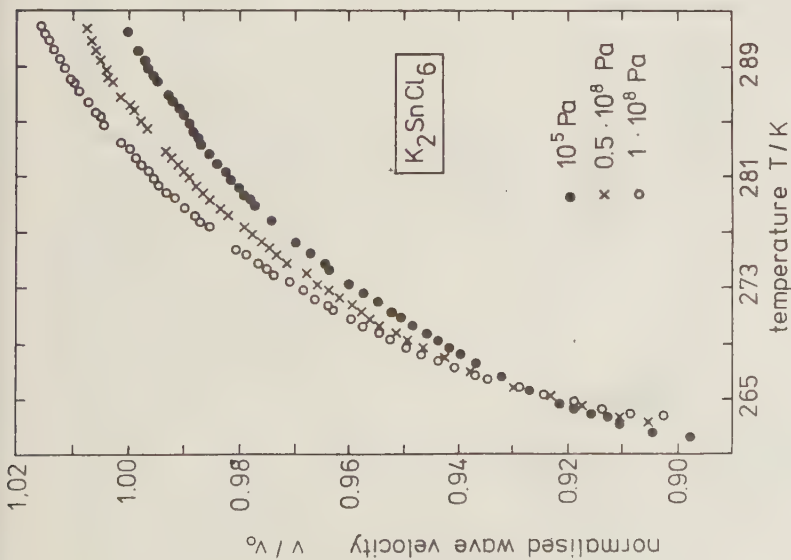


Abb. 42: (a) Temperaturabhängigkeit der transversalen Mode $g_{\parallel} [110]$, $e_{\parallel} [1\bar{1}0]$
 $p v^2 \propto C_{11} - C_{12}$ bei verschiedenen Drücken oberhalb T_c
 (b) Druckabhängigkeit der gleichen Mode bei verschiedenen Temperaturen

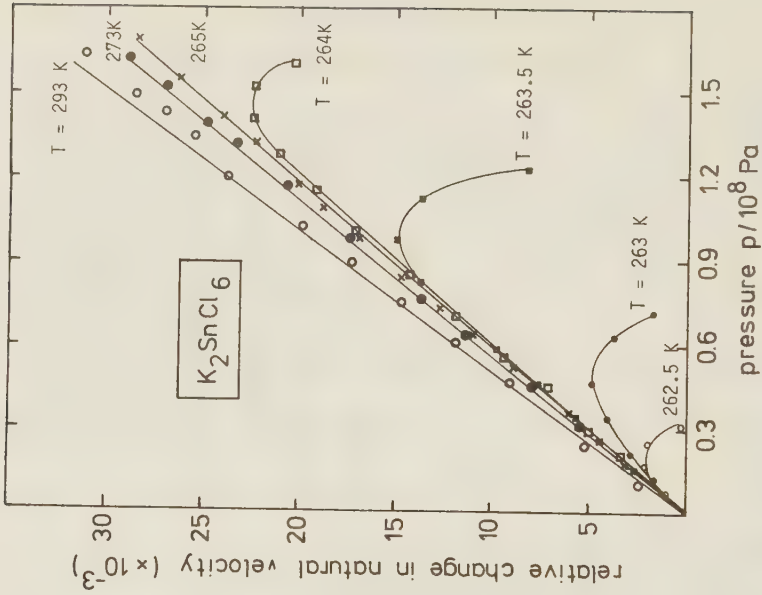
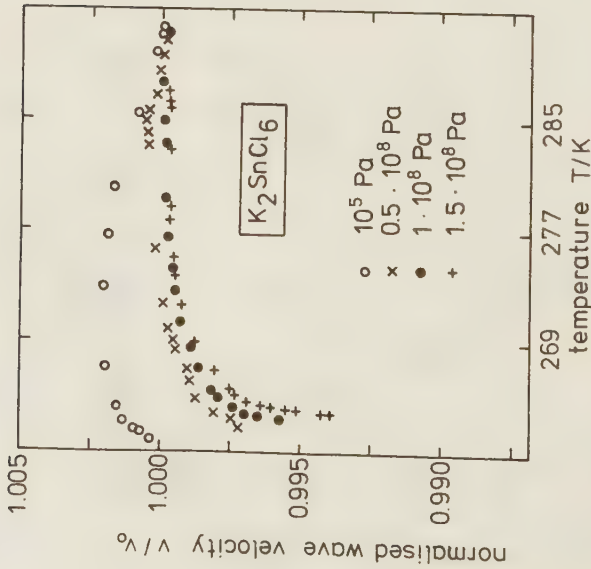


Abb. 43: (a) Temperaturabhängigkeit der transversalen Mode $\underline{Q} \parallel [110]$, $\underline{e} \parallel [001]$, $\rho v^2 \approx C_{44}$ bei verschiedenen Drucken oberhalb T_c
(b) Druckabhängigkeit der gleichen Mode bei verschiedenen Temperaturen

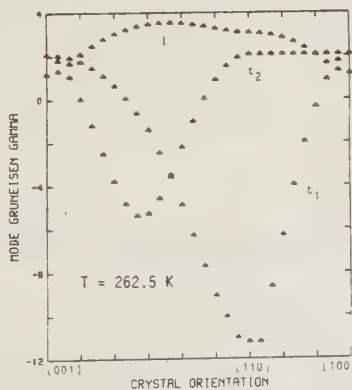
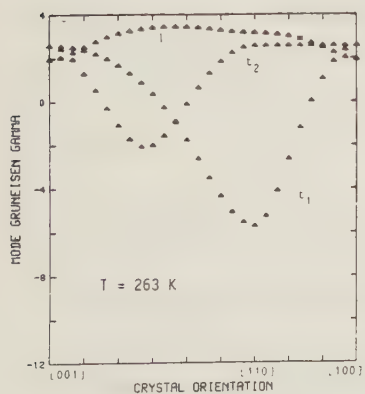
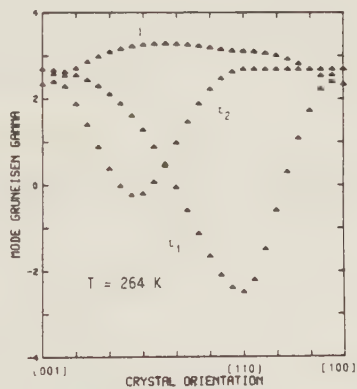
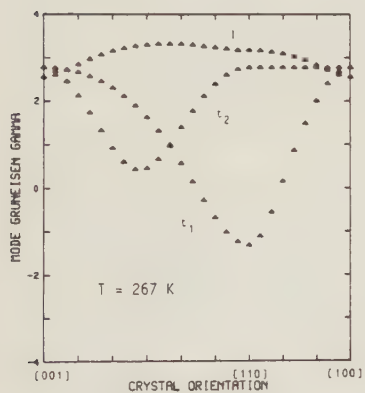
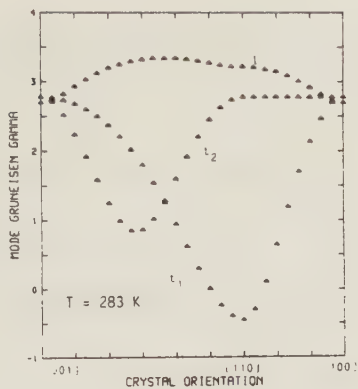
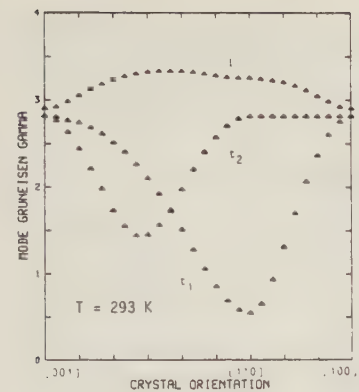


Abb. 44: Richtungsabhängigkeit der Mode-Grüneisenparameter von K_2SnCl_6 bei verschiedenen Temperaturen

Für die in [001]- Richtung polarisierte transversale Mode in [110]- Richtung ($v^2 \propto C_{44}$) wird die Variation der Schallgeschwindigkeit mit dem Druck etwas geringer, wenn sich die Proben temperatur T_C nähert. In der unmittelbaren Umgebung des Phasenübergangs wird C_{44} unter Druck weich. Das Maximum von C_{44} verschiebt sich bei fallender Temperatur zu niedrigen Drucken hin. Die Verschiebung des Maximums beträgt etwa $1.2 \text{ K} / 10^8 \text{ Pa}$ (1.2 K/kBar). Der Abstand des Maximums bis zu dem Druck, wo keine Echos mehr beobachtet werden konnten, ist in allen Fällen etwa gleich groß. Auch T_C verschiebt sich um etwa $1.2 \text{ K} / 10^8 \text{ Pa}$. Das heißt, ein negativer Druckkoeffizient von C_{44} wird in einem Bereich von etwa 0.03 GPa oder 0.3 K oberhalb des Phasenübergangs gemessen, wo ein Einfluß von kritischen Fluktuationen auf die elastischen Konstanten erwartet werden kann.

Den größten Effekt zeigt die in [110]- Richtung polarisierte Mode in [110]- Richtung ($v^2 \propto C_{11}-C_{12}$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in der Abbildung nur die Experimente unterhalb von 267 K dargestellt. Die Zahlenwerte können Tabelle(18) entnommen werden. Nur bei Raumtemperatur zeigt die elastische Konstante $1/2(C_{11}-C_{12})$ einen positiven Druckkoeffizienten. Bei allen anderen gemessenen Temperaturen wird C_E unter hydrostatischem Druck weich. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist der Zusammenhang zwischen C_E und dem Druck p linear, der Druckgradient nimmt zum Phasenübergang hin stark ab.

Für diese Mode wird die bei Temperaturerniedrigung gefundene Anomalie durch den hydrostatischen Druck verstärkt. Bei Raumtemperatur wird $1/2(C_{11}-C_{12})$ unter Druck härter, bei tieferen Temperaturen jedoch umso weicher, je größer der Druck ist. Auch bei den übrigen Moden verstärken sich die elastischen Anomalien unter Druck.

T/K	$\partial C_{11}/\partial p$	$\partial C_{12}/\partial p$	$\partial C_{44}/\partial p$	$\partial C_E/\partial p$	$\partial B/\partial p$	B_{11}	B_{12}	B_{44}	γ_H
293	8.36	7.58	3.58	0.39	7.84	9.81	6.85	4.78	2.4
283	7.66	8.02	3.52	-0.18	7.90	9.11	7.29	4.72	2.2
273	7.52	7.94	3.43	-0.21	7.80	8.96	7.22	4.63	2.1
267	7.11	8.18	3.47	-0.54	7.82	8.55	7.46	4.67	2.0
266	6.82	8.20	3.41	-0.69	7.74	8.25	7.48	4.61	1.9
265	6.68	8.31	3.50	-0.82	7.77	8.11	7.59	4.58	1.9
264	6.48	8.53	3.35	-1.03	7.85	7.91	7.81	4.55	1.7
263	5.05	9.79	3.22	-2.37	8.21	6.82	9.08	4.42	1.0
262.5	3.40	12.88	2.63	-4.74	9.72	4.83	12.17	3.83	-0.4

Tab. 18: Druckkoeffizienten der elastischen Konstanten von K_2SnCl_6 bei verschiedenen Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs

Die schon erwähnte Verschiebung des Phasenübergangs unter Druck stimmt recht gut mit den Werten überein, die mit Raman - Streuung (39) und NQR (74) gefunden wurden. Bei NQR - Untersuchungen hat man ein besseres Kriterium für die Existenz einer neuen Phase, nämlich das Auftreten neuer Resonanzlinien. Das Verschwinden von Ultraschall - Echos kann durch starke Dämpfung schon oberhalb der Phasenumwandlung hervorgerufen werden. Im folgenden wird deshalb mit dem NQR - Ergebnis von $1.35 \text{ K} / 10^8 \text{ Pa}$ gerechnet.

8. 3. 2. Diskussion

Die anomale Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten von K_2SnCl_6 kann im Rahmen des Modells, das die Kopplung des homogenen elastischen Verzerrungsfeldes an die Fluktuationen des Ordnungsparameters berücksichtigt, verstanden werden (13). Das Modell liefert eine Formel für die Variation von C_E mit der Temperatur (vgl. Abschnitt (6)).

$$C_E(T) = C_E^* - a T / \sqrt{T-T_C} + b T \quad (122)$$

Differenziert man diesen Ausdruck nach dem Druck p, so erhält man

$$\frac{\partial C_E}{\partial p} = \frac{\partial C_E^*}{\partial p} - \frac{a}{\partial p} \left(T / \sqrt{T-T_C} \right) - \frac{\partial T_C}{\partial p} \frac{a T}{2(T-T_C)^{3/2}} + \frac{\partial b}{\partial p} T \quad (123)$$

Die Parameter a und b enthalten beide die Kopplungskonstante g_E , die Steigung der soft mode und die Größe Δ , die ein Maß für die Bandbreite der soft mode ist. Nimmt man an, daß all diese Größen von einem hydrostatischen Druck nicht abhängig sind, vereinfacht sich die Ableitung zu

$$\frac{\partial C_E}{\partial p} = \frac{\partial C_E^*}{\partial p} - \frac{a}{2} \frac{T}{\sqrt{T-T_C}} \frac{\partial T_C}{\partial p} \quad (124)$$

Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt den Druckkoeffizienten der "background"- Konstanten, die innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs als konstant angenommen wird. Im zweiten Term wird der Einfluß der Kopplung berücksichtigt. Man erkennt, daß C_E unter Druck weich werden sollte, sobald der erste Term auf der rechten Seite durch den zweiten kompensiert wird. Genau dieses Verhalten wird auch gemessen.

Um eine quantitative Analyse durchführen zu können, wurden die gemessenen Gradienten $\partial C_E / \partial p$ durch eine Funktion der Form

$$\partial C_E / \partial p = a_1 + a_2 T / (T - T_C)^{3/2} \quad (125)$$

angefittet. Das Ergebnis ist in Abb. 45 gezeigt. Die experimentellen Daten werden durch die Kurve gut angepaßt. Der Parameter a_2 ist durch

$$a_2 = a/2 \cdot \frac{\partial T_C}{\partial p} \quad (126)$$

gegeben. Der Parameter a kann einem Fit von $C_E(T)$ entnommen werden.

Mit $aT_C/\partial p = 1.35 \text{ K}/10^5 \text{ Pa}$ erhält man

$$a_2' = -0.0142 \text{ K}^{1/2} \quad (127)$$

Der Fit von $aC_E/\partial p(T)$ liefert

$$a_2 = -0.0157 \text{ K}^{1/2} \quad (128)$$

Die beiden Werte stimmen gut überein. Durch dieses Ergebnis wird die Annahme bestätigt, daß die Kopplungskonstante g_E , die Frequenz und die Bandbreite der soft mode nicht vom hydrostatischen Druck abhängen. Der hydrostatische Druck bewirkt lediglich eine Verschiebung der Phasenübergangstemperatur.

Auch die Verstärkung der anomalen Temperaturabhängigkeit von C_E wird damit verständlich. Es gilt

$$C_E(p) = C_E(p_0) + (aC_E/\partial p)(p-p_0) \quad (129)$$

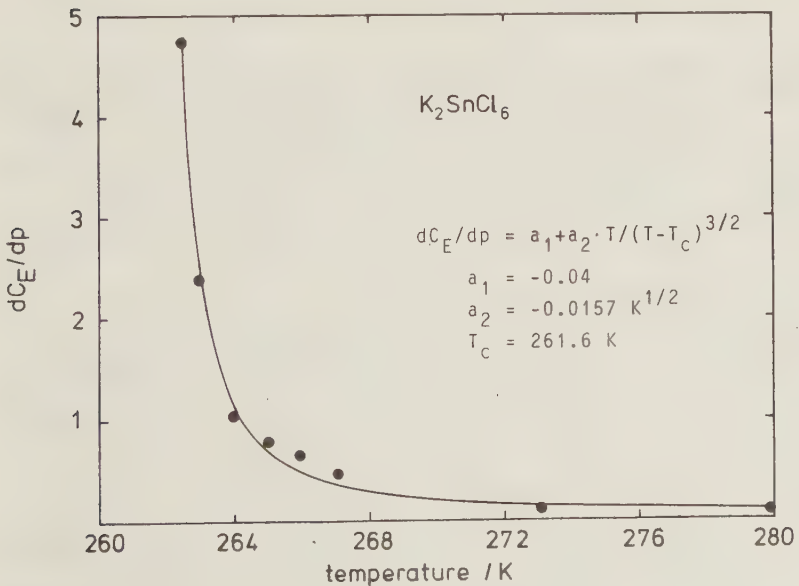


Abb. 45: Fit von $aC_E/\partial p$ mit dem theoretischen Modell

$$C_E(p) = C_E^*(p=p_0) - a T / (T-T_C)^{1/2} + (aC_E^*/ap - a/2 T / (T-T_C)^{3/2} \cdot aT_C/ap) (p-p_0) \quad (130)$$

Die erste Zeile der rechten Seite beschreibt die Temperaturabhängigkeit von C_E unter Umgebungsdruck ($p=p_0$). Bei Druckerhöhung wird C_E zunächst härter, da der Term aC_E^*/ap dominiert. In der Nähe der Phasenumwandlung wird der Term mit aT_C/ap größer: C_E wird bei Anlegen eines hydrostatischen Drucks weicher.

Auch für die longitudinale Mode in [110]-Richtung verstärkt sich die anomale Temperaturabhängigkeit unter Druck, wie Abb.41 zeigt. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit für diese Mode kann auch als Funktion der symmetrieadaptierten elastischen Konstanten geschrieben werden:

$$2\rho v^2 = C_{11} + C_{12} + 2C_{44} = 2C_A + 2/3 C_E + 2C_T \quad (131)$$

Unter Druck ändert sich besonders die Temperaturabhängigkeit von C_E . Da diese symmetrieadaptierte Kombination aber nur mit geringem Gewicht in die Schallgeschwindigkeit eingeht, kann der Druckeffekt nicht so stark ausgeprägt sein wie bei der transversalen Mode, deren Ausbreitungsgeschwindigkeit direkt durch $1/2(C_{11}-C_{12})$ gegeben ist.

Eine Kopplung an die symmetrieadaptierte Konstante C_{44} wird durch das Modell nicht beschrieben. Deshalb kann auch das Weichwerden von C_{44} , wenn die Probe unter Druck abgekühlt wird, nicht verstanden werden. Es ist aber nützlich, sich die Größenordnungen, von denen hier die Rede ist, etwas genauer anzusehen. Bei C_E handelt es sich um Effekte von etwa 25%, C_{44} dagegen nimmt zwischen Raumtemperatur und T_C maximal um 1.5% ab. Es handelt sich also um ei-

nen vergleichsweise geringen Effekt, für den es aber noch keine zufriedenstellende Erklärung gibt.

8. 4. Elastische Konstanten dritter Ordnung in K_2SnCl_6

In K_2SnCl_6 wurde auch der Einfluß eines axialen Drucks auf die Schallgeschwindigkeit für drei verschiedene Konfigurationen untersucht

$$\begin{aligned} \underline{q} \parallel [111], \underline{e} \parallel [111], \underline{p} \parallel [112]; v^2 \propto C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44} \\ \underline{q} \parallel [100], \underline{e} \parallel [100], \underline{p} \parallel [001], v^2 \propto C_{11} \\ \underline{q} \parallel [100], \underline{e} \parallel [011], \underline{p} \parallel [011], v^2 \propto C_{44} \end{aligned} \quad (132)$$

$\underline{q}$ gibt die Ausbreitungsrichtung, $\underline{e}$ die Polarisation der Ultraschallwelle an, $\underline{p}$ die Richtung des axialen Drucks.

Für beide longitudinalen Moden nimmt der Druckgradient bei Annäherung an den Phasenübergang ab. Auffällig ist, daß der Effekt des axialen Drucks auf die longitudinale Mode in [100]-Richtung um eine Größenordnung stärker ist als in [111]-Richtung. Bei 263 K wird durch einen axialen Druck von 1 MPa (10 bar) senkrecht zur Ausbreitungsrichtung die Schallgeschwindigkeit in [111]-Richtung um 0.015%, in [100]-Richtung um 0.3% verringert. Für die [111]-Richtung ist der Effekt in der Größenordnung vergleichbar mit dem, der durch hydrostatischen Druck hervorgerufen wird, geht aber in die andere Richtung. Die longitudinale Mode in [100]-Richtung wird durch axialen Druck mehr als 10 mal stärker beeinflusst als durch hydrostatischen Druck.

Die transversale Mode $\underline{q} \parallel [100], \underline{e} \parallel [001]$ zeigt bei Temperaturerniedrigung nur eine geringe Abnahme des Druckgradienten. Dies konnte auf Grund der Messungen unter hydrostatischem Druck erwar-

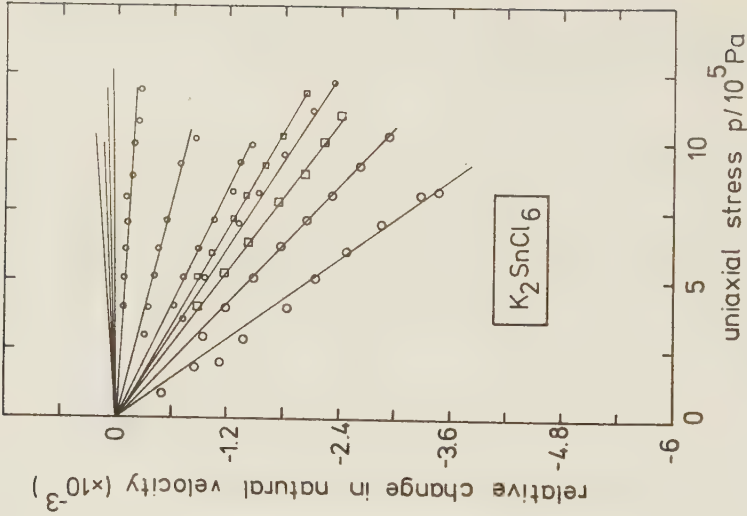
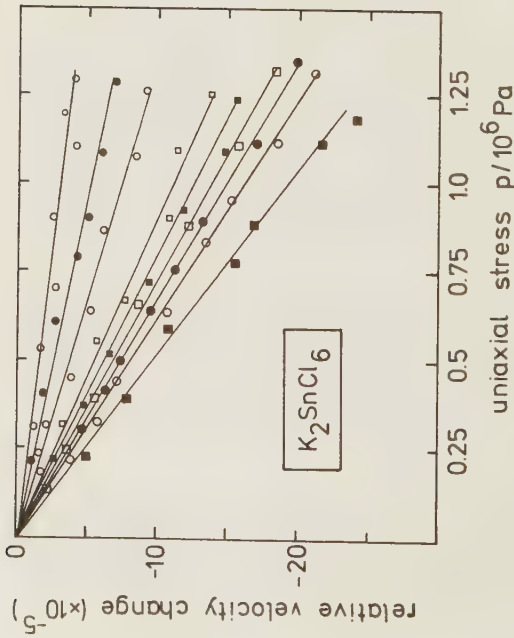


Abb.46 : (a) Variation der Schallgeschwindigkeit der longitudinalen Mode in $[111]$ -Richtung unter dem Einfluß eines axialen Drucks $\parallel [112]$ bei 293 K, 283 K, 273 K, 267 K, 266 K, 265 K, 264 K, 263 K, 262.5 K (von oben).

(b) Variation der Schallgeschwindigkeit unter dem Einfluß eines axialen Drucks $\parallel [011]$.
 Obere Linien: $q \parallel [100]$, $e \parallel [011]$ bei $T = 293 \text{ K}$, 273 K, 267 K, 266 K, 265 K.
 Untere: $q \parallel [100]$, $e \parallel [100]$ bei $T = 293 \text{ K}$, 273, 267, 266, 265, 264, 263, 262.5 K

T/°	TOEC / 10^{11} Pa						symmetry adapted TOEC combinations / 10^{11} Pa				
	C_{111}	C_{112}	C_{123}	C_{144}	C_{155}	C_{456}	$\frac{C_{111}+6C_{112}+2C_{123}}{9}$	$\frac{C_{111}-3C_{112}+2C_{123}}{8}$	$\frac{C_{111}-C_{123}}{2}$	$\frac{C_{144}+2C_{155}}{2}$	$\frac{C_{144}-C_{155}}{2}$
193	-2.52	-0.95	-1.17	0.47	-1.24	0.74	-1.10	-0.28	-0.62	-1.005	0.86
263	-2.39	-0.73	-1.62	0.50	-1.25	0.77	-1.12	-0.43	-0.38	-1.00	0.88
273	-3.04	-0.39	-2.30	0.46	-1.22	0.76	-1.11	-0.61	-0.37	-0.99	0.84
267	-4.07	0.20	-3.60	0.40	-1.20	0.77	-1.12	-1.48	-0.23	-1.00	0.80
266	-4.00	0.23	-3.67	0.46	-1.22	0.81	-1.11	-1.44	-0.17	-0.99	0.84
265	-4.27	0.33	-4.05	0.45	-1.21	0.80	-1.11	-1.69	-0.11	-0.98	0.83
264	-4.88	0.74	-4.84	0.30	-1.13	0.70	-1.12	-2.10	-0.02	-0.98	0.78
263	-5.27	1.17	-6.24	0.06	-0.98	0.47	-1.19	-2.66	0.48	-0.95	0.52
262.5	-5.90	1.92	-9.05	-0.81	-0.41	-0.087	-1.39	-3.72	1.57	-0.82	-0.20

Tab. 19: Elastische Konstanten 3. Ordnung von K_2SnCl_6 bei verschiedenen Temperaturen oberhalb T_c

tet werden. Auch dort ändert sich der Druckgradient von C_{44} bis nahe an den Phasenübergang nur unwesentlich.

Aus der Kombination von jeweils dreihydrostatischen und drei axialen Druckexperimenten wurden für 9 verschiedene Temperaturen die elastischen Konstanten dritter Ordnung (TOEC) berechnet. Die Formeln, die dazu benötigt werden, sind in Tab.5-7 angegeben. Es gibt bisher keine Informationen über elastische Konstanten dritter Ordnung in Antifluoritkristallen. Die TOEC von K_2SnCl_6 können deshalb nur mit denen der Fluoride CaF_2 und BaF_2 verglichen werden. Dort wurde gemessen:

	C_{111}	C_{112}	C_{123}	C_{144}	C_{155}	C_{456}	
BaF_2	-12.46	-4.0	-2.56	-1.24	-2.14	-0.75	(*)
CaF_2	-5.84	-2.99	-2.06	-1.21	-0.889	-0.27	(*)

(alle Angaben in 10^{11} Pa)

Wie die elastischen Konstanten zweiter Ordnung sind auch die elastischen Konstanten dritter Ordnung in K_2SnCl_6 deutlich kleiner als in den Alkalifluoriden.

Es gibt bisher nur wenige Experimente, in denen die Temperaturabhängigkeit der TOEC untersucht wurde. Deshalb werden sie im allgemeinen als temperaturunabhängig angenommen. Dies ist durchaus sinnvoll, wie die Resultate an Kupfer beweisen (**). Bisher wurde jedoch noch nie das Verhalten der TOEC in der Nähe eines displaziven strukturellen Phasenübergangs gemessen. Meeks und Arnold (**) untersuchten das nichtlineare elastische Verhalten von SrTiO_3 in der Nähe der Phasenumwandlung bei 103 K, die ebenfalls durch ein weiches optisches Phonon getrieben wird. Alle TOEC mit Ausnahme von C_{111} konnten aber nur unter Benutzung der Cauchy-Relationen $C_{112} = C_{166}$ und $C_{144} = C_{123} = C_{456}$ berechnet werden. Die Autoren konnten aber zeigen, daß auch die TOEC in der Nähe der Phasenumwandlung anomale Veränderungen zeigen. Erst kürzlich erschienen zwei Arbeiten einer japanischen Gruppe, die die Temperaturabhängigkeit der TOEC von NH_4Cl und NH_4Br in der Nähe der order-disorder-Übergänge untersucht hat (**, **). Dort wurden markante Änderungen der elastischen Konstanten dritter Ordnung gefunden. Leider erstreckt sich die Analyse nicht auf die symmetrieadaptierten Kombinationen der TOEC, so daß ein direkter Vergleich mit K_2SnCl_6 nicht möglich ist.

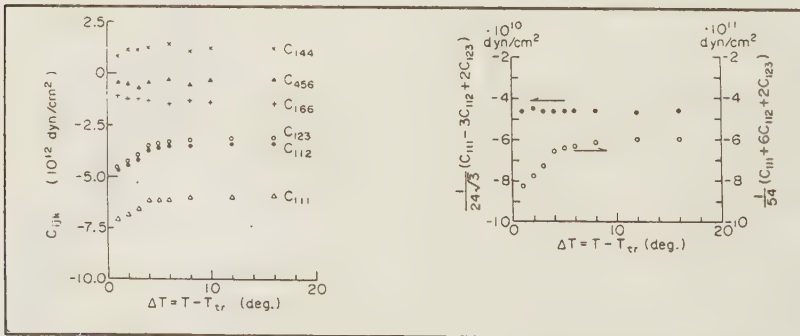


Abb. 47 : Elastische Konstanten 3. Ordnung in der Nähe des Phasenübergangs von $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ (nach Yamashita et al)

Die elastischen Konstanten von K_2SnCl_6 variieren deutlich mit der Temperatur, wenn man sich dem Phasenübergang nähert. Die Größe von C_{111} und C_{123} nimmt um einen Faktor 2.5 bzw. 8 zu. C_{155} nimmt auf $1/3$ des Raumtemperaturwertes ab, C_{112} , C_{144} und C_{155} wechseln das Vorzeichen. Die Cauchy-Relationen sind schon bei Raumtemperatur nicht erfüllt, die Abweichungen nehmen zum Phasenübergang hin zu. Dies wird auch in den Ammoniumhalogeniden gefunden.

Zum besseren Verständnis des nichtlinearen elastischen Verhaltens muß man die symmetrieadaptierten Kombinationen von TOEC betrachten, die in der Entwicklung der freien Energie nach den symmetrieadaptierten elastischen Verzerrungen vorkommen. Die Temperaturabhängigkeit ist in Tab. 19 und Abb. 47 gezeigt.

Die symmetrieadaptierten Kombinationen von TOEC, die im unteren Teil von Abb. 47 dargestellt sind, zeigen über den gesamten Meßbereich eine markante Temperaturabhängigkeit. Sie ist am stärksten ausgeprägt bei $1/8(C_{111}+2C_{123}-3C_{112})$, wo eine Abnahme um den Faktor 13 gefunden wird. Die im oberen Teil dargestellten TOEC ändern ihre Größe über einen Bereich von 30 K nicht. Aus dem Rahmen fallen jeweils die beiden Punkte bei 263 K und 262.5 K. Diese sollen zunächst ausgeklammert und später diskutiert werden. Wie bei den elastischen Konstanten zweiter Ordnung gibt es auch bei den Konstanten dritter Ordnung solche, die renormiert werden, und solche, die sich trotz des Phasenübergangs "normal" verhalten. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann ebenfalls in der Kopplung an die Fluktuationen des Ordnungsparameters gefunden werden.

Für die SOEC wurde das Argument angeführt, daß die Terme in der freien Energie, für die $\langle QQ \rangle$ linear mit ϵ variiert, Beiträge liefern, die quadratisch in ϵ sind und damit zu einer Renormalisie-

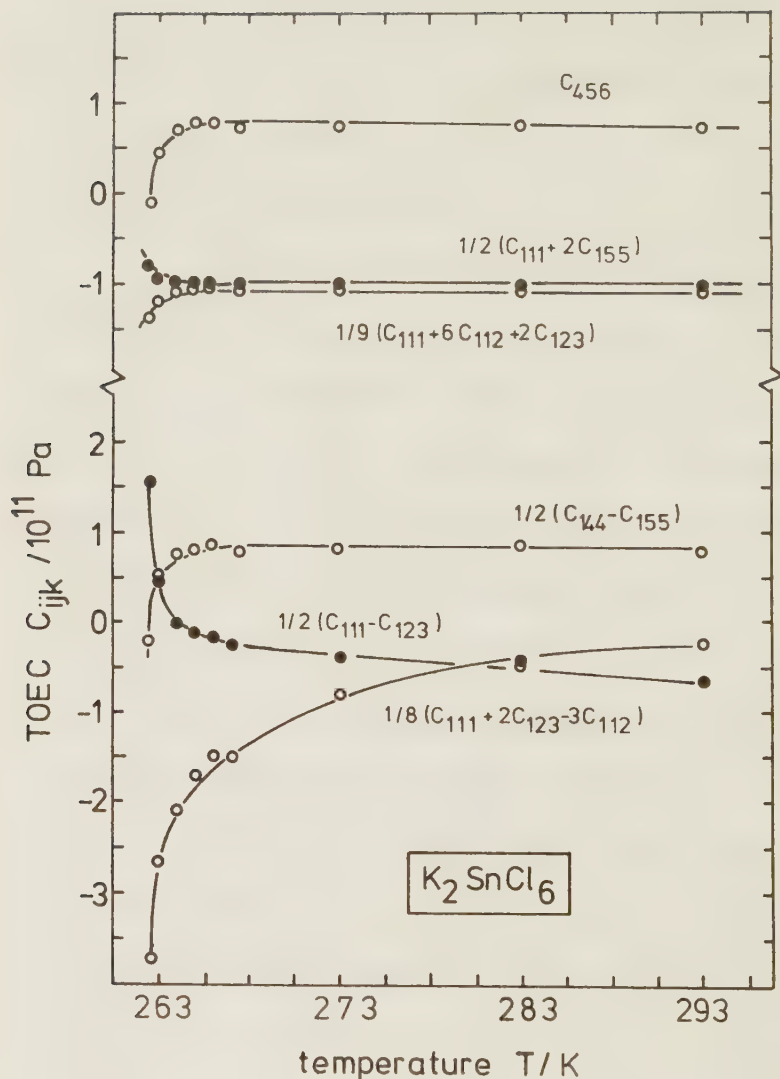


Abb. 48: Temperaturabhängigkeit der symmetrieadaptierten elastischen Konstanten 3. Ordnung von K_2SnCl_6 oberhalb der Phasenumwandlung

rung der elastischen Energie führen. Es wurde gefunden, daß mit der postulierten Kopplung Terme der Form $g_A \epsilon_A^2$ und $g_E \epsilon_E^2$ möglich sind, aber nur die Kopplungskonstante g_E deutlich von Null verschieden ist.

Bei der Entwicklung der freien Energie bis zur zweiten Ordnung tauchten nur Terme der Form

$$C_T \epsilon_T^2$$

auf. In der dritten Ordnung gibt es Produkte von elastischen Verzerrungen aus verschiedenen irreduziblen Darstellungen:

$$C_{T^2 T'} \epsilon_T^2 \epsilon_{T'} \quad (133)$$

Durch die Kopplungsbeiträge $\Delta F \propto g_E \epsilon_E^2$ können die Koeffizienten aller Produkte in der Entwicklung der elastischen Energie, die ϵ_E^2 enthalten, renormiert werden. Man sollte daher eine anomale Temperaturabhängigkeit der Kombinationen

$$\begin{aligned} & 1/8 (C_{111} + 2C_{123} - 3C_{112}) \\ & 1/2 (C_{111} - C_{123}) \end{aligned} \quad (134)$$

messen. Diese Voraussage stimmt mit dem Experiment exakt überein. Über den gesamten Meßbereich zeigen gerade diese beiden Kombinationen eine markante Abhängigkeit von der Temperatur.

Alle anderen symmetrieadaptierten TOEC haben eine Anomalie in unmittelbarer Umgebung des Phasenübergangs, die auf $T - T_C < 1K$ beschränkt ist. Dies ist, wie den Messungen der Dämpfung zu entnehmen ist, etwa die Größe des kritischen Bereichs. Für $T - T_C < 1K$ dominieren die kritischen Fluktuationen, worüber auf Grund des zugänglichen Datenmaterials keine Aussagen gemacht werden können.

8. 5. Einfluß von axialem Druck auf die elastische Konstante C_E

Die elastischen Konstanten dritter Ordnung wurden aus dem Verhalten der elastischen Konstanten zweiter Ordnung bei Anlegen eines hydrostatischen oder axialen Drucks bestimmt. Umgekehrt läßt sich bei Kenntnis der SOEC und TOEC die Änderung einer beliebigen symmetrieadaptierten elastischen Konstante zweiter Ordnung unter einer axialen Verzerrung des Kristalls berechnen. Das Verhalten des Schermoduls $1/2(C_{11}-C_{12})$ unter hydrostatischem Druck wurde direkt gemessen und durch eine Verschiebung von T_C zufriedenstellend erklärt. Es ist nun interessant zu sehen, welche Effekte sich unter dem Einfluß eines axialen Drucks zeigen. Daher wurde der Einfluß eines axialen Drucks $p \parallel [001]$ und $p \parallel [1\bar{1}0]$ auf die Mode $q \parallel [110]$, $e \parallel [1\bar{1}0]$ berechnet. Die Druckrichtung ist also einmal parallel und einmal senkrecht zur Polarisation dieser Mode, deren Ausbreitungsgeschwindigkeit durch $v^2 \propto C_{11} - C_{12}$ gegeben ist.

Das Ergebnis ist überraschend: Wenn die Druckrichtung parallel zur Polarisation ist, wird eine positive Ableitung $\partial p W^2 / \partial p$ gefunden, die zum Phasenübergang hin ansteigt. Ist die Druckrichtung senkrecht zur Polarisation, wird $C_{11}-C_{12}$ unter Druck weich. Der Effekt verstärkt sich ebenfalls bei abnehmender Temperatur.

T/K	$p \parallel e$ $\partial p W^2 / \partial p$	$p \perp e$ $\partial p W^2 / \partial p$	T/K	$p \parallel e$ $\partial p W^2 / \partial p$	$p \perp e$ $\partial p W^2 / \partial p$
293	2.45	- 4.06	265	17.15	-34.60
283	3.74	- 7.20	264	21.65	-43.77
273	7.58	-14.83	263	24.33	-57.66
267	14.75	-29.49	262.5	39.25	-81.99
266	15.05	-30.25			

Tab. 20:
Einfluß von
axialem Druck
verschiedener
Richtung auf
die Mode
 $q \parallel [110]$,
 $e \parallel [1\bar{1}0]$

Die Größe $\partial_p W^2 / \partial p$ gibt noch nicht die Variation der elastischen Konstanten an, sondern enthält noch die Änderung der Probendimension unter Druck. Die Korrektur liegt jedoch in der Größenordnung 0.5 und kann hier vernachlässigt werden.

Wollte man den Einfluß des axialen Drucks auf C_E in der gleichen Weise interpretieren wie den des hydrostatischen Drucks, dann müßte durch axialen Druck die Phasenübergangstemperatur um etwa 10 bis 15 K pro 10^8 Pa verschoben werden, durch Druck in [100]-Richtung zu höheren Temperaturen, durch Druck in [110]-Richtung zu tieferen Temperaturen.

Wahrscheinlicher ist jedoch eine andere Erklärung. In Gleichung (124) wurde der Parameter a als vom Druck unabhängig angenommen. Deshalb wurde $\partial a / \partial p = 0$ gesetzt. Daraus folgte

$$\frac{\partial C_E}{\partial p} = \frac{\partial C_E^*}{\partial p} - \frac{a/2}{(T-T_C)^{3/2}} \frac{\partial T_C}{\partial p}$$

Läßt man diese Annahme fallen und postuliert statt dessen

$$\frac{\partial a}{\partial p} \gg \frac{a}{2} \frac{\partial T_C}{\partial p} \cdot \frac{1}{T - T_C} \quad (135)$$

so findet man

$$\frac{\partial C_E}{\partial p} = \frac{\partial C_E^*}{\partial p} - \frac{\partial a}{\partial p} \cdot \frac{T}{(T-T_C)^{3/2}} \quad (136)$$

Diese beiden Extremfälle sollten zu verschiedenen Temperaturabhängigkeiten von $\partial C_E / \partial p$ führen. Deshalb wurden die berechneten Druckgradienten aus der obigen Tabelle mit verschiedenen Potenzgesetzen angefitet. Für beide Konfigurationen war der Fit

$$\partial C_E / \partial p = a_1 + a_2 (T - T_C)^{-1/2} \quad (137)$$

deutlich besser als

$$aC_E/\partial p = a_1 + a_2 T (T-T_C)^{-3/2} \quad (138)$$

Ein Fit mit beiden Potenzen lieferte für den Term $(T-T_C)^{-3/2}$ den bei weitem kleineren Koeffizienten. Der Einfluß der T_C - Verschiebung durch axialen Druck ist demnach gering. Gering würde auch noch bedeuten, daß der Phasenübergang durch axialen Druck gleich stark wie durch hydrostatischen Druck verschoben wird. Diese Verschiebung reicht aber zur Erklärung der Abhängigkeit von C_E vom axialen Druck nicht aus.

Den bei weitem größeren Effekt verursacht die Abhängigkeit des Parameters a vom axialen Druck. Wie bereits erwähnt, enthält a die Kopplungskonstante g_E sowie die Steigung und Bandbreite der soft mode. Eine dieser Größen müßte sich unter dem Einfluß einer axialen Verzerrung drastisch ändern. Zusätzlich ist diese Änderung stark anisotrop, da der Parameter a je nach Druckrichtung größer oder kleiner werden kann.

Um zu unterscheiden, ob die soft mode oder die Kopplung so stark druckabhängig ist, sind weitere Experimente erforderlich.

Wie im Abschnitt über K_2ReCl_6 gezeigt wurde, kann die Kopplungskonstante g_E berechnet werden, wenn der Drehwinkel der Oktaeder und das c/a - Verhältnis in der Tieftemperaturphase bekannt sind. Diese Untersuchungen müßten in K_2SnCl_6 unter axialem Druck durchgeführt werden. Erschwerend kommt allerdings hinzu, daß K_2SnCl_6 unterhalb von T_{C1} nicht tetragonal ist und die genaue Lage der Drehachse für die Oktaederrotation nicht bekannt ist.

Die Alternative ist, die soft mode unter Druck zu untersuchen. Dies könnte einmal direkt, also mit Neutronenstreuung in der Hochtemperaturphase und Lichtstreuung unterhalb von T_{C1} geschehen. Ein indirekter Nachweis könnte über den Einfluß der soft mode auf die NQR- Frequenz unter axialem Druck gelingen.

8. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Temperatur- und Druckabhängigkeit der elastischen Konstanten einiger kubischer Hexahalogenometallate untersucht. Als Meßmethoden wurden Brillouin - Streuung und Ultraschall - Experimente eingesetzt.

Die meisten der untersuchten Verbindungen durchlaufen bei Temperaturerniedrigung einen oder mehrere von einer weichen optischen Mode getriebene Phasenumwandlungen. Im Vordergrund stand daher die Frage nach der Kopplung der elastischen Konstanten an die weiche Mode in der Hochtemperaturphase bei Annäherung an den Phasenübergang.

Die elastischen Konstanten wurden in Kristallen von K_2ReCl_6 , K_2SnCl_6 , K_2PtBr_6 , K_2SeBr_6 , K_2SnBr_6 , $(NH_4)_2SnCl_6$, $(NH_4)_2SnBr_6$, $(NH_4)_2TeBr_6$, Rb_2SnBr_6 und $(NH_4)_2PtBr_6$ in einem ausgedehnten Temperaturbereich oberhalb T_c gemessen. Für $T \gg T_c$ wurde in allen Fällen ein negativer Temperaturkoeffizient der elastischen Konstanten gefunden.

Eine starke Abnahme einiger elastischer Konstanten mit sinkender Temperatur wurde in K_2ReCl_6 , K_2PtBr_6 , K_2SnCl_6 , K_2SeBr_6 , K_2SnBr_6 und $(NH_4)_2TeBr_6$ in der Umgebung des Phasenübergangs beobachtet. Im Rahmen eines Modells, das die Kopplung des elastischen Verzerrungsfeldes an die Fluktuationen der "Soft Mode" berücksichtigt, konnten die Anomalien der symmetrieadaptierten elastischen Konstanten $1/2(C_{11}-C_{12})$ und C_{44} gedeutet werden. Ein aus dem Modell abgeleitetes Potenzgesetz ist in der Lage, die gemessene Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten oberhalb des Phasenübergangs ($T-T_c \lesssim 50$ K) zu beschreiben.

Für K_2ReCl_6 war es möglich, im Rahmen einer Mean - Field - Approximation die Kopplungskonstante g_E und den erwarteten Sprung von

$1/2(C_{11}-C_{12})$ am Phasenübergang zu berechnen. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist gut.

Auf Grund der gefundenen elastischen Anomalien wurden Aussagen über die Symmetrie der kritischen Mode gemacht; soweit noch nicht bekannt, wurden Raumgruppen für die Tieftemperaturphasen der untersuchten Verbindungen vorgeschlagen.

Eine zusätzliche Bestätigung lieferten die Ergebnisse von Untersuchungen der Ultraschall - Dämpfung an K_2SnCl_6 und $(NH_4)_2SnBr_6$. $(NH_4)_2PtBr_6$ nimmt im Vergleich zu den übrigen Hexahalogenometallaten einer Sonderstellung ein. Es wurde eine lineare Temperaturabhängigkeit von $1/2(C_{11}-C_{12})$ oberhalb des Phasenübergangs gefunden, die in Verbindung mit anderen Experimenten an $(NH_4)_2PtBr_6$ die Vermutung nahelegt, daß es sich hier um eine elastisch getriebene Phasenumwandlung handelt.

Die Druckkoeffizienten der elastischen Konstanten von K_2ReCl_6 , K_2SnCl_6 , $(NH_4)_2SnCl_6$ und $(NH_4)_2SnBr_6$ wurden bei Raumtemperatur mit Ultraschall - Experimenten ermittelt. Daraus wurde die Richtungsabhängigkeit der Mode - Grüneisen - Parameter berechnet.

Ein Vergleich mit dem thermischen Grüneisen - Parameter zeigte, daß in den Hexahalogenometallaten die optischen Moden einen nicht vernachlässigbaren Beitrag zu thermischen Eigenschaften liefern.

An K_2SnCl_6 wurde erstmals systematisch der Einfluß von hydrostatischem und axialem Druck auf die elastischen Konstanten 2. Ordnung in der Nähe eines von einer optischen Mode getriebenen Phasenübergangs temperaturabhängig untersucht. Für 9 Temperaturen oberhalb T_c wurden jeweils 6 verschiedene Druckkoeffizienten gemessen.

Es zeigte sich, daß alle elastischen Anomalien unter Druck verstärkt werden.

Der Effekt eines hydrostatischen Drucks auf die elastischen Konstanten läßt sich auf die simultane Verschiebung der Phasenübergangstemperatur zurückführen.

Unwesentlich dagegen ist der Einfluß der T_c - Verschiebung auf die Verstärkung der Anomalien durch axialen Druck. Die Veränderung der Kopplungskonstanten oder der Soft Mode-Frequenz bei Anlegen eines axialen Drucks macht sich besonders durch eine hohe Verstärkung der Anomalie von $1/2(C_{11}-C_{12})$ in der Nähe des Phasenübergangs bemerkbar.

Die Ergebnisse der hydrostatischen und axialen Druckexperimente wurden auch in Form von elastischen Konstanten dritter Ordnung dargestellt. Zum ersten Mal gelang es, die Temperaturabhängigkeit eines vollständigen Satzes von elastischen Konstanten dritter Ordnung in der Nähe eines optisch getriebenen Phasenübergangs zu bestimmen. Es wurden auch hier ausgeprägte Anomalien gefunden, die mit den gleichen Symmetrieüberlegungen wie bei den elastischen Konstanten zweiter Ordnung verstanden werden können.

A. Anhang

A. 1. Brillouin-Streuung an gepreßtem $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ - Pulver

Brillouinstreuexperimente werden gewöhnlich an Einkristallen durchgeführt. Wie bei der Neutronenstreuung muß die Probe orientiert werden, da im allgemeinen bestimmte Moden gemessen werden. An die Größe und Güte der Einkristalle müssen allerdings nicht so hohe Anforderungen gestellt werden wie bei der Neutronenstreuung. Das Orientieren der Probe ist mit bloßem Auge möglich, falls sie eine Größe im Millimeterbereich hat. Bei kleineren Proben wird die Orientierung, besonders im Kryostaten, jedoch aufwendig. Einige Hexahalogenometallate liegen bisher nur in Pulverform vor. Zu dieser Gruppe gehören vor allem Mischkristalle, bei denen es bisher nicht gelungen ist, Einkristalle zu züchten. Die Korngröße der aus einer chemischen Reaktion gefällten Kristallite liegt bei etwa 20 μm .

Angeregt durch Neutronenstreuexperimente und Ultraschalluntersuchungen an einigen pulverförmigen Cyaniden sollte versucht werden abzuschätzen, in welchem Rahmen Brillouin-Untersuchungen an Pulverproben möglich sind und welche Resultate sie liefern können. Zu diesem Zweck wurden einige Versuche an $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ - Pulver durchgeführt und die Ergebnisse mit Messungen an Einkristallen verglichen. $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ wurde deshalb ausgewählt, weil die Streuintensität besonders hoch ist und vergleichsweise hohe Laserleistungen benutzt werden konnten.

Das Pulver wurde aus zermörserten Einkristallen gewonnen. Die Brillouin-Verschiebungen von ungepreßtem Pulver lagen unterhalb der von Einkristallen. Dabei wurde vorausgesetzt, daß bei einer Pulverprobe nur Streulicht von longitudinalen Moden beobachtet

werden kann, weil die Intensität der transversalen Moden zu gering ist.

Der Grund für die geringe Brillouin-Verschiebung ist vermutlich in der Tatsache zu sehen, daß infolge von Vielfachreflexionen der mittlere Streuwinkel kleiner wird als 180° . Dieses Problem sollte durch Index-matching gelöst werden. Es zeigte sich jedoch, daß die Immersionsflüssigkeit ein stärkeres Signal lieferte als das Pulver und das Pulversignal überdeckte. Um eine höhere Packungsdichte zu erhalten und Vielfachreflexionen zu vermeiden, wurde das Pulver nun in Tablettenform gepreßt. Bei einem Druck von 2 kbar (0.2 GPa) betrug die Dichte der Tablette 89 % der Einkristalldichte. Ein Spektrum an dieser gepreßten Pulverprobe ist zusammen mit zwei Messungen an Einkristallen in Abb. (A 1) gezeigt.

Die Frequenzverschiebung der longitudinalen Moden hat wie bei allen Hexahalogenometallaten ein Minimum in $[100]$ -Richtung und das Maximum in $[111]$ -Richtung. Für die Pulverprobe wurde eine Fre-

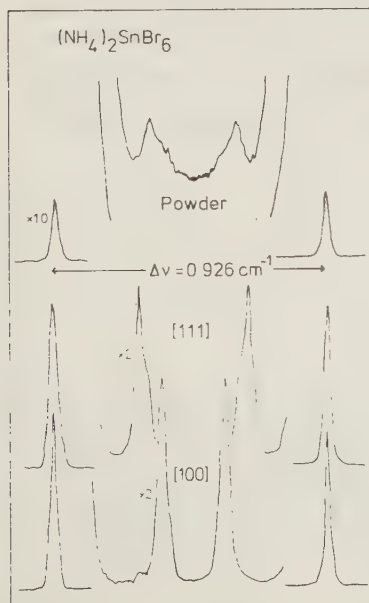


Abb. (A 1):

Brillouin-Spektrum von gepreßtem $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ -Pulver in Vergleich zu Messungen an Einkristallen.

quenzverschiebung gemessen, die etwa in der Mitte zwischen diesen beiden Extrema lag.

$$[100]: \bar{v} = 0.5710 \text{ cm}^{-1}, \quad v = 2368 \text{ m/s}$$

$$[111]: \bar{v} = 0.6527 \text{ cm}^{-1}, \quad v = 2708 \text{ m/s}$$

$$\text{Pulver: } \bar{v} = 0.6106 \text{ cm}^{-1}, \quad v = 2532 \text{ m/s}$$

Die Brillouin-Linien der Pulverprobe sind stark verbreitert und leicht asymmetrisch. Die Intensität im Zentrum der Linie ist um einen Faktor 8-10 schwächer als bei einkristallinen Proben. Das liegt zum einen an der Verbreiterung: Die Intensität wird auf mehrere Frequenzen verteilt. Hinzu kommt, daß infolge der starken Reflexion an der Oberfläche weniger Licht für den Streuprozess zur Verfügung steht.

Die Anwesenheit vieler Kristallite unterschiedlicher Orientierung im Streuzentrum erklärt die Verbreiterung der Brillouin-Linie. Das Maximum der Linie sollte eine mittlere Schallgeschwindigkeit liefern. Um dies zu überprüfen, wurde die Ausbreitungsgeschwindigkeit der longitudinalen Mode über eine Achtel-Kugel gemittelt. Zur Mittelung wurde die Schallgeschwindigkeit für 425 Punkte unter Benutzung der in Abschnitt (4) angegebenen Formeln und der elastischen Konstanten

$$C_{11} = 19.6 \text{ GPa}, \quad C_{12} = 11.1 \text{ GPa}, \quad C_{44} = 8.8 \text{ GPa}$$

berechnet. Es ergab sich ein Mittelwert

$$\bar{v} = 2580 \text{ m/s}$$

Der gemessene Wert liegt somit nur um 2% unter dem errechneten Mittelwert. Der Grund, daß der Meßwert tiefer liegt, ist vermutlich, daß die Vielfachreflexionen immer noch nicht völlig ausgeschaltet sind. Trotzdem ist die Übereinstimmung zufriedenstellend.

Die Pulvermessung liefert zwar keine detaillierten Aussagen über das elastische Verhalten, reicht aber beispielsweise aus für eine Abschätzung der Debye-Temperatur. Mit Ultraschall wurde (**)

$$\theta_D = 165.3 \text{ K}$$

mit Brillouin-Streuung

$$\theta_D = 161.7 \text{ K}$$

gefunden. Nimmt man nun an, daß die Schallgeschwindigkeit nicht richtungsabhängig ist und die Geschwindigkeit der transversalen Moden halb so groß ist wie die der longitudinalen Mode, so findet man

$$\theta_D = 155 \text{ K.}$$

Dies ist für eine so grobe Abschätzung ein überraschend gutes Ergebnis, das ermutigen könnte, in der eingeschlagenen Richtung weitere Untersuchungen anzustellen.

A.2. Ausgewählte Meßtabellen

Elastische Konstanten von K_2PtBr_6

T/K	$1/3(C_{11}+2C_{12})$	$1/2(C_{11}-C_{12})$	C_{44}	ΔC_E
356.4	14.43	4.54	7.88	
344.6	14.54	4.73	8.10	
333.8	14.74	4.71	8.10	
321.9	14.90	4.71	8.41	
311.2	14.95	4.82	8.42	
300.7	15.15	4.66	8.61	
294	15.22	4.63	8.49	
286	15.16	4.60	8.44	0.53
274	15.32	4.57	8.52	0.63
266.5	15.17	4.60	8.38	0.63
259.5	15.33	4.43	8.48	0.84
252.2	15.42	4.58	8.57	0.72
246	15.51	4.46	8.62	0.88
240.5	15.70	4.34	8.50	1.03
235.5	15.77	4.29	8.63	1.11
231	15.72	4.33	8.69	1.09
227	15.79	4.22	8.65	1.22
221.5	15.84	4.13	8.63	1.33
216	15.80	4.05	8.62	1.44
209.5	16.01	3.93	8.60	1.60
205.5	16.05	3.87	8.57	1.69
200.5	16.18	3.72	8.47	1.86
195.5	16.06	3.69	8.50	1.92
193	16.28	3.51	8.40	2.11
189	16.20	3.50	8.70	2.12
185.7	16.37	3.24	8.50	2.41
183	16.44	3.10	8.42	2.57
180.8	16.47	2.99	8.43	2.69
178	16.52	2.92	8.45	2.78
174.8	16.64	2.71	8.41	3.00
172.5	16.70	2.60	8.35	3.12
170.2	16.83	2.36	8.29	3.38
168.2	16.84	2.26	8.18	3.48
166.2	16.13	2.61	7.90	3.14

Elastische Konstanten von $(NH_4)_2PtBr_6$

T/K	$1/3(C_{11}+2C_{12})$	$1/2(C_{11}-C_{12})$	C_{44}
291	15.06	5.26	9.00
269	15.08	5.45	9.53
251	15.35	5.45	9.54
239	15.13	5.73	9.77
227.5	15.79	5.63	9.60
211	15.92	5.53	9.74
197	16.00	5.50	9.78
181	15.99	5.79	9.96
169	16.20	5.67	10.06
154	16.39	5.83	10.17
141	16.38	5.81	10.37
129	16.71	5.66	10.43
116	16.75	5.66	10.57
102.5	17.04	5.54	10.60
92	17.25	5.62	10.48
84	17.34	5.47	10.46
77	17.48	5.41	10.43
65	17.54	5.39	10.47
61	17.49	5.39	10.47
58.7	17.48	5.39	10.53
56	17.37	5.32	10.69
54	17.29	5.30	10.68
53	17.71	5.25	10.33

Elastische Konstanten von $(\text{NH}_4)_2\text{TeBr}_6$

T/K	$1/3(C_{11}+2C_{12})$	$1/2(C_{11}-C_{12})$	C_{44}	ΔC_E	ΔC_T
430	11.27	3.83	6.25		
416	11.42	3.87	6.38		
397	11.62	3.87	6.47		
383	11.81	3.84	6.64		
373	11.94	3.81	6.75		
361	12.00	3.87	6.75		
349	12.17	3.84	6.82		
339	12.21	3.88	6.77		
330	12.26	3.93	6.97		
316	12.56	3.84	6.97		
303	12.59	3.89	7.06		
292.5	12.72	3.90	7.10		
290	12.75	3.88	7.22		
286	12.81	3.83	7.21	0.06	
280	12.91	3.76	7.25	0.13	
274	12.94	3.75	7.23	0.14	
268	13.03	3.70	7.34	0.19	
263	13.00	3.71	7.34	0.18	
258	13.10	3.62	7.38	0.29	0.02
248	13.21	3.64	7.37	0.44	0.06
243	13.29	3.36	7.33	0.54	0.13
239	13.34	3.27	7.32	0.64	0.16
235	13.41	3.19	7.30	0.72	0.21
231	13.49	3.02	7.27	0.78	0.26
227.5	13.49	2.97	7.34	0.95	0.22
225	13.48	2.90	7.28	1.01	0.29
223.5	13.56	2.80	7.21	1.11	0.37
221	13.60	2.71	7.17	1.20	0.44
219	13.62	2.64	7.15	1.28	0.46
218	13.57	2.62	7.14	1.29	0.48
217	13.58	2.56	7.13	1.35	0.49
216	13.75	2.40	7.05	1.52	0.58
215	13.66	2.26	7.02	1.66	0.61
214.5	13.86	2.24	6.94	1.67	0.69
213.8	13.91	2.17	6.85	1.74	0.79
213.5	13.99	2.10	6.88	1.82	

Elastische Konstanten von K_2ReCl_6

T/K	$1/3(C_{11}+2C_{12})$	$1/2(C_{11}-C_{12})$	C_{44}	ΔC_E	ΔC_T
295.0	16.11	5.01	8.45		
268.7	16.52	5.20	8.56		
237.0	17.05	5.46	8.63		
207.2	17.45	5.63	8.72		
188.6	17.91	5.57	8.72	0.21	
169.4	18.14	5.61	8.94	0.30	
155.7	18.52	5.4	8.90	0.61	
141.5	18.83	5.19	8.92	0.93	
131.6	18.92	5.02	9.00	1.17	0.03
124.5	19.10	4.70	8.91	1.54	0.08
119.6	19.22	4.45	8.78	1.82	0.23
118.6	19.24	4.42	8.83	1.86	0.19
117.2	19.26	4.26	8.75	2.03	0.27
115.8	19.32	4.16	8.67	2.14	0.36
114.6	19.33	4.07	8.63	2.24	0.40
113.6	19.54	3.85	8.48	2.46	0.56
112.5	19.40	3.84	8.56	2.48	0.48
111.4	19.66	3.56	8.17	2.77	0.88
110.4	19.72	3.31	8.09	3.03	0.96
109.3	19.96	2.96	7.84	3.38	1.22
108.8	20.22	2.62	7.79	3.73	1.27
108.3	20.16	2.58	7.46	3.77	1.60
107.8	20.31	2.40	7.35	3.96	1.82

Elastische Konstanten von K_2SeBr_6

T/K	$1/3(C_{11}+2C_{12})$	$1/2(C_{11}-C_{12})$	C_{44}
292.5	16.74	4.88	9.17
282	16.77	4.83	9.32
275	16.82	4.75	9.43
270	16.91	4.66	9.38
267	16.89	4.66	9.43
264	16.92	4.56	9.42
261.5	16.93	4.51	9.51
258	16.97	4.46	9.50
255	17.09	4.35	9.47
252.5	17.25	4.19	9.44
250	17.20	4.16	9.43
247.5	17.22	4.13	9.42
245	17.28	4.06	9.40
241.5	17.23	3.98	9.48
239.5	17.36	3.87	9.38
237	17.46	3.70	9.44
235.5	17.45	3.60	9.48
233	17.56	3.50	9.30
232	17.61	3.37	9.24
231	17.42	3.24	9.28
230	17.35	3.20	9.21

Elastische Konstanten von K_2SnBr_6

T/K	$1/3(C_{11}+2C_{12})$	$1/2(C_{11}-C_{12})$	C_{44}
446	12.47	3.44	6.85
443	12.45	3.45	6.89
438	12.49	3.46	6.90
433	12.54	3.50	6.87
428	12.72	3.37	6.86
424	12.71	3.32	6.95
420	12.81	3.24	6.91
418	12.83	3.24	6.91
416	12.84	3.20	6.91
413.5	12.87	3.19	6.92
412	12.93	3.12	6.92
409	12.96	3.12	6.92
417.5	12.96	3.07	6.96
406.5	13.03	3.01	6.87
404	13.16	2.94	6.80
403	13.14	2.90	6.80
401.5	13.25	2.85	6.73

Literaturverzeichnis

- (¹) Jenkins, H.D.B., Pratt, K.F.: Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 22,1 (1979)
- (²) Wyckoff, R.W.G.: Crystal Structures, New York 1965
- (³) Brown, I.D.: Can. J. Chem. 42, 2758 (1964)
- (⁴) Rössler, K., Winter, J.: Chem. Phys. Lett. 46, 566 (1977)
- (⁵) Florian, R.: Diplomarbeit, Bochum 1977
- (⁶) Atkins, R.W., Child, M.S., Phillips, C.G.S.: Tables for Group Theory, University Press, Oxford 1978
- (⁷) Ehrenfest, P.: Proc. Amsterdam Acad. 36, 153 (1933)
- (⁸) Landau- Lifschitz: Lehrbuch der theoretischen Physik, Band V, Akademie- Verlag Berlin 1978
- (⁹) Rao, C.N.R. & Rao, K.J.: Phase Transitions in Solids, McGraw Hill 1978
- (¹⁰) Stanley, H.E.: Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Clarendon Press, Oxford 1971
- (¹¹) Thomas, H.: in "Phase Transitions and Critical Phenomena", Samuelsen, E.J., Andersen, E., Feder, J. (editors), Universitetsforlaget, Oslo 1971
- (¹²) Scott, J.F.: Reviews of Modern Physics 46,1 (1976)
- (¹³) Henkel, W., Pelzl, J., Höck, K.-H., Thomas, H.: Z. Phys. B37, 321 (1980)
- (¹⁴) Lynn, J.W., Patterson, H.H., Shirane, G., Wheeler, R.G.: Sol. State Comm. 27, 859 (1978)
- (¹⁵) Vogt, K., Prandl, W., Reichardt, W., Z. Phys. B41, 321 (1981)
- (¹⁶) Mintz, D., Armstrong, R.L., Powell, B.M., Buyers, W.J.L.: Phys. Rev. B19, 448 (1979)
- (¹⁷) van Driel, H., Wiszniewska, M., Moores, B.M., Armstrong, R.L.: Phys. Rev B6, 1596 (1972)
- (¹⁸) Sutton, M., Armstrong, R.L.: J. Mag. Res. 47, 68 (1982)
- (¹⁹) Rehwald, W.: Advances in Physics 22, 721 (1973)
- (²⁰) Lüthi, B., Rehwald, W.: in "Structural Phase Transitions I" ed. by K.A. Müller and H. Thomas, Springer- Verlag 1981

- (²¹) Negita,K., Nakamura,N., Chihara,H.: J. Phys. Soc. Japan 51,3, 858 (1982)
- (²²) Wallace, D.: Solid State Physics 25, 301 (1970)
- (²³) Brassington,M.P., Saunders,G.A.: Phys. Rev. Lett. 48,3 159 (1982)
- (²⁴) Willemsen,H., Martin,C.A., Meincke,P.M., Armstrong,R.L.: Phys. Rev B11, 2283 (1977)
- (²⁵) Thurston,R.L., Brugger,K.: Phys. Rev 133, 1604 (1964)
- (²⁶) Waschk,V.: Diplomarbeit, Bochum 1979
- (²⁷) Cummins,H.Z., Schoen,P.E.: Laser Handbook E1, 1030 (1972)
- (²⁸) Larsen,E.S., Berman,H.: U.S.G.S. Bulletin 848 (1934)
- (²⁹) Mandarino,J.A.: Canadian Mineralogist 14, 498 (1976)
- (³⁰) Haussühl,S.: Sol. State Comm. 38, 329 (1981)
- (³¹) Nnanyan,A.A.: Kristallografiya 12, 1006 (1967)
- (³²) Wong,C., Schuele,D.E.: J. Phys. Chem. Sol. 29, 1309 (1968)
- (³³) Brugger,K.: J. Appl. Phys. 36,3 759 (1965)
- (³⁴) Grundy,H.D., Brown,I.D.: Can. J. Chem. 48, 1151 (1969)
- (³⁵) Busey,R.R.,Dearman,H.H., Bevan,R.B.: J. Phys. Chem. 66, 82 (1962)
- (³⁶) O'Leary,G.P., Wheeler,R.G.: Phys. Rev.B1, 4409 (1970)
- (³⁷) Armstrong,R.L., Baker,G.L.,van Driel,H.: Phys. Rev B3, 3072 (1971)
- (³⁸) Brown,A.G., Armstrong,R.L., Jeffrey,K.R.: Phys. Rev. B8, 121 (1973)
- (³⁹) Henkel, W.: Dissertation, Bochum 1980
- (⁴⁰) Slonczewski,J.C., Thomas,H.: Phys. Rev. B1, 3599 (1970)
- (⁴¹) Lüthi,M., Moran,T.J.: Phys. Rev. B2, 1211 (1970)
- (⁴²) Feder,J., Pytte,E.: Phys. Rev B1, 4803 (1970)
- (⁴³) Murata,K.K.: Phys. Rev. B13, 4015 (1976)
- (⁴⁴) Selgert,P., Lingner,C., Lüthi,B.: Z. Phys. B. in press
- (⁴⁵) Knudsen,G.P.: Sol. State Comm. 49, 1045 (1984)

- (46) Nakamura,D., Kurita,Y., Ito,K., Kubo,U.: J. Am. Chem. Soc. 82, 5783 (1960)
- (47) Freire d'Aguiar,M.: Dissertation, Bochum 1983
- (48) Manojlevic,L.M.: Bull. Inst. Nucl. "Boris Kidrich" 7,79 (1957)
- (49) Das,A.K., Brown,I.D.: Can. J. Chem. 44, 939 (1966)
- (50) Nakamura,D., Ito,K., Kubo,M.: J. Am. Chem. Soc. 84,163 (1962)
- (51) Das,A.K., Brown,I.D.: Can. J. Chem. 47, 4288 (1969)
- (52) Hoard,J.L., Dickinson,R.G.: Z. Krist. 84, 436 (1933)
- (53) Nakamura,D., Ito,K., Kubo,M.: Inorg. Chem. 2,1, 61 (1963)
- (54) Noda,Y., Ishii,T., Mori,M., Yamada,Y.: J. Phys. Soc. Japan 48, 1279 (1980)
- (55) Higashi,T., Syoyama,S., Osaki,K.: Acta Cryst. B35, 144 (1979)
- (56) Markstein,G., Nowotny,H.: Z. Krist. 100, 265 (1939)
- (57) Ketelaar,J.A.A., Rietdijk,A.A., van Staveren,C.H.: Recl. Trav. Chim. Pays- Bas 56, 907 (1937)
- (58) Sasane,A., Nakamura,D., Kubo,M.: J. Mag. Res. 3, 76 (1970)
- (59) Swanson,B.I.: Phys. Stat. Sol. (a) 47, k95 (1978)
- (60) Waschk,V.: Dissertation, Bochum 1982
- (61) Nakamura,D., Kubo,M.: J. Phys. Chem. 68, 2986 (1964)
- (62) Wiszniewska,M., Armstrong,R.L.: Can. J. Phys. 51,8,781 (1973)
- (63) McElroy,R.G.C., Armstrong,R.L.: Phys. Rev. B18, 1352 (1978)
- (64) Sutton,M.,Armstrong,R.L. et al: Can J. Phys. 59, 449 (1981)
- (65) Liakos,J.K., Saunders,G.A.: Phil. Mag. 46,2, 217 (1982)
- (66) Dickinson,R.G.: J. Am. Chem. Soc. 44, 276 (1922)
- (67) Morfee,R.G.S., Staveley,L.A.K., Walters,S.T., Wigley,D.L.: J. Phys. Chem. 13, 132 (1960)
- (68) Jeffrey,K.R.: J. Mag. Res. 7, 76 (1970)
- (69) Winter,J., Rössler,K., Bolz,J., Peisl,J.: Phys. Stat. Sol. (b) 74, 193 (1976)
- (70) Boysen,H., Hewat,A.W.: Acta Cryst. B34, 1412 (1978)
- (71) Boysen,H., Ihringer,J., Prandl,W., Yelon,W.: Sol. State Comm. 30, 1019 (1976)

- (⁷²) Ihringer, J.: Acta Cryst. A36, 89 (1980)
- (⁷³) Pelzl, J., Engels, P., Florian, R.: Phys. Stat. Sol. (b) 82, 145 (1977)
- (⁷⁴) Dimitropoulos, C., Pelzl, J.: Sol. State Comm. 44, 849 (1982)
- (⁷⁵) Kugler, W., Knorr, K., Prandl, W.: Sol. State Comm. 47, 163 (1983)
- (⁷⁶) Pelzl, J., Höck, K.-H., Miller, A.J., Ford, P.J., Saunders, G.A.: Z. Phys. B40, 321 (1981)
- (⁷⁷) Negita, K., Nakamura, N., Chihara, H.: Sol. State Comm. 34, 949 (1980)
- (⁷⁸) Fossheim, K., Holt, R.M.: Phys. Rev. Lett. 45, 9, 730 (1980)
- (⁷⁹) Fossheim, K.: Physica Scripta 25, 665 (1982)
- (⁸⁰) Herzfeld, K.F., Litovitz, T.A.: Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves, Academic Press, New York 1959
- (⁸¹) Pine, A.S.: Phys. Rev 185, 1187 (1969)
- (⁸²) Brugger, K., Fritz, T.C.: Phys. Rev 157, 524 (1967)
- (⁸³) Miller, A.J., Saunders, G.A., Yogurtcu, Y.K.: Phil. Mag. A6, 1447 (1981)
- (⁸⁴) Gerlich, D.: Phys. Rev. 168, 947 (1968)
- (⁸⁵) Alterovitz, S., Gerlich, D.: Phys. Rev. 184, 999 (1969)
- (⁸⁶) Salama, K., Alers, G.A.: Phys. Rev. 161, 673 (1967)
- (⁸⁷) Meeks, E.L., Arnold, R.T.: Phys. Rev. B1, 982 (1970)
- (⁸⁸) Yamashita, H., Tatsuzaki, I.: J. Phys. Soc. Japan 53, 219 (1984)
- (⁸⁹) Yamashita, H., Tatsuzaki, I.: Sol. State Comm. 49, 1077 (1984)
- (⁹⁰) De Launay, J.: Sol. State Physics 2, 219 (1956)

Verzeichnis der Abbildungen

	Seite
1 (a) kubisch - flächenzentrierte Einheitszelle der A_2BX_6 - Verbindungen (b) äquivalente Darstellung	4
2 Ordnungsparameter und soft mode- Frequenz bei Phasenumwandlungen 1. und 2. Ordnung	13
3 Lokale Normalkoordinaten der Rotationsmode	14
4 Drehung der BX_6 - Oktaeder um die x-,y- und z - Achse	16
5 Versuchsaufbau für das Brillouin - Streuexperiment	37
6 180° - Streugeometrie	42
7 Versuchsaufbau für die Ultraschall - Experimente	46
8 (a) Folge von Ultraschall- Echos (b) Überlappte Wellenpakete	46
9 Druckzelle für Ultraschall- Experimente unter hydrostatischem Druck	49
10 Druckzange für Messungen unter axialem Druck	50
11 Strahlengang zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Brechzahl in K_2ReCl_6	57
12 Temperaturabhängigkeit der Brechzahl von K_2ReCl_6	58
13 Spezifische Wärme von K_2ReCl_6 (nach Busey et al)	64
14 (a) Aufspaltung der Gitterkonstanten von K_2ReCl_6 (b) Überstruktureflexe unterhalb T_{c2}	65
15 Aufspaltung der NQR- Linien von K_2ReCl_6	66
16 Ergebnisse der inelastischen Neutronenstreuung am K_2ReCl_6 (nach Lynn et al)	67
17 Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten von K_2ReCl_6 in der kubischen Phase	69
18 (a) Computerfit des anomalen Anteils von C_E (b) Computerfit des anomalen Anteils von C_T	81
19 (a) Aufspaltung der NQR - Frequenz in K_2PtBr_6 (b) Temperaturabhängigkeit der T_1 - Zeit	84

20	(a) Temperaturabhängigkeit der Brillouin - Versch. (b) Elastische Konstanten von K_2PtBr_6	87
21	Fits des Renormalisierungsanteils von C_E in K_2PtBr_6 mit verschiedenem T_C	89
22	(a) Temperaturabhängigkeit der Brillouin - Versch. (b) Elastische Konstanten von $(NH_4)_2TeBr_6$	93
23	Fits des Renormalisierungsanteils von C_E und C_T in $(NH_4)_2TeBr_6$	95
24	Aufspaltung der Gitterkonstanten von K_2SeBr_6	98
25	Aufspaltung der NQR - Frequenz von K_2SeBr_6	98
26	Temperaturabhängigkeit der Brillouin - Verschie- bungen und elastischen Konstanten von K_2SeBr_6	99
27	Depolarisation des Brillouin - Streulichts von K_2SnBr_6	103
28	Temperaturabhängigkeit der Brillouin - Verschie- bungen und elastischen Konstanten von K_2SnBr_6	104
29	Abhängigkeit der Stärke der elastischen Anomalie von der Phasenübergangstemperatur	105
30	Temperaturabhängigkeit der Brillouin - Verschie- bung der transversalen Mode in $[111]$ - Richtung von Rb_2SnBr_6	106
31	Aufspaltung der NQR - Linien von $(NH_4)_2PtBr_6$	109
32	Temperaturabhängigkeit der tiefliegenden Moden im Raman - Spektrum von $(NH_4)_2PtBr_6$	109
33	Temperaturabhängigkeit der Brillouin - Verschie- bungen und elastischen Konstanten von $(NH_4)_2PtBr_6$	111
34	Orthorhombische Aufspaltung der Gitterkonstanten von K_2SnCl_6	114
35	NQR - Frequenz und Phasendiagramm von K_2SnCl_6	115
36	Zusammenfassung der Daten über die elastischen Konstanten 2. Ordnung von K_2SnCl_6	116
37	Anomaler Anteil von C_{11} - C_{12} und C_{44} von $(NH_4)_2SnBr_6$ in logarithmischer Darstellung	117

38	(a) Ultraschall - Dämpfung in der Nähe der Phasenumwandlung von K_2SnCl_6	
	(b) Ultraschall - Dämpfung in der Nähe der Phasenumwandlung von $(NH_4)_2SnBr_6$	119
39	Linienbreite des Brillouin - Streulichts der longitudinalen Mode in $[100]$ - Richtung von K_2SnCl_6	123
40	(a) Druckabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in K_2ReCl_6	
	(b) Mode - Grüneisen - Parameter von K_2ReCl_6	128
41	Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Mode in $[110]$ - Richtung bei verschiedenen Drucken in K_2SnCl_6	132
42	Einfluß des Drucks auf die transversale Mode $\underline{q} \parallel [110]$, $\underline{e} \parallel [1\bar{1}0]$ in K_2SnCl_6	133
43	Einfluß des Drucks auf die transversale Mode $\underline{q} \parallel [110]$, $\underline{e} \parallel [001]$ in K_2SnCl_6	134
44	Richtungsabhängigkeit der Mode - Grüneisen - Parameter von K_2SnCl_6 bei verschiedenen Temperaturen	135
45	Fit von $\partial C_E / \partial p$ (T) mit dem theoretischen Modell	139
46	Einfluß von axialem Druck auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit verschiedener Moden in K_2SnCl_6	142
47	Elastische Konstanten 3. Ordnung in der Nähe des Phasenübergangs von NH_4Cl	144
48	Temperaturabhängigkeit der symmetrieadaptierten elastischen Konstanten 3. Ordnung von K_2SnCl_6	146

Verzeichnis der Tabellen

	Seite
1 Übersicht über einige A_2BX_6 - Verbindungen	6
2 Normalschwingungen in A_2BX_6 - Verbindungen	9
3 Mögliche Raumgruppen der Hexahalogenometallate unterhalb T_{C1}	17
4 Ausbreitungsgeschwindigkeit der reinen Moden in kubischen Kristallen	29
5 Kubische Kristalle unter hydrostat. Druck	32
6 Kubische Kristalle unter axialem Druck $\parallel [001]$	32
7 Kubische Kristalle unter axialem Druck $\parallel [110]$	32
8 Daten des Fabry - Perot - Interferometers	39
9 Streutensoren für die Brillouin - Streuung	42
10 Intensität des Brillouin - Streulichts	42
11 Brechzahl einiger A_2BX_6 - Verbindungen	56
12 Elastische Konstanten einiger Hexahalogenometallate bei Raumtemperatur	60
13 Temperaturkoeffizienten der elastischen Konstanten	62
14 Kristallographische Daten von $(NH_4)_2TeBr_6$	91
15 Strukturdaten von $(NH_4)_2PtBr_6$	109
16 Druckabhängigkeit der elastischen Konstanten einiger Hexahalogenometallate bei Raumtemperatur	126
17 Berechnung des thermischen Grüneisen - Parameters aus therm. Ausdehnung und spezifischer Wärme	131
18 Druckkoeffizienten der elastischen Konstanten von K_2SnCl_6 bei verschiedenen Temperaturen	137
19 Elastische Konstanten 3. Ordnung von K_2SnCl_6 bei verschiedenen Temperaturen oberhalb T_C	143
20 Einfluß von axialem Druck verschiedener Richtung auf die Mode $g \parallel [110]$, $e \parallel [1\bar{1}0]$	148

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. J. Pelzl für die stetige Förderung und Unterstützung dieser Arbeit bedanken.

Prof. Dr. G. A. Saunders und seine Mitarbeiter ermöglichten mir die Durchführung der Ultraschall-Experimente an der University of Bath. Ihnen sei an dieser Stelle für die gute Zusammenarbeit gedankt.

Die Untersuchung der Ultraschall-Dämpfung wurde an der Universität Wien bei Prof. Dr. H. Warhanek durchgeführt, dem ich ebenfalls danken möchte.

Herrn Dr. W. Henkel und Dr. K. Strössner danke ich für die Hilfe bei der Durchführung und Auswertung der Experimente am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart.

Bei Herrn Prof. Dr. O. Flörke und Dr. O. Medenbach von der Abteilung für Geowissenschaften möchte ich mich ebenfalls bedanken.

Herrn Dr. K.-H. Höck von der Technischen Hochschule Darmstadt verdanke ich viele wertvolle Diskussionen und Anregungen.

Schließlich möchte ich mich bei allen Mitarbeitern und Kollegen bedanken, die mir mit Rat und Tat geholfen haben.

Lebenslauf von Norbert Wruk

- | | | |
|---------|------|--|
| 10. 12. | 1954 | Geboren in Bochum als Sohn von Hans und Sophia Wruk |
| 1. 4. | 1961 | Besuch der Volksschule in Bochum |
| 1. 4. | 1965 | Wechsel zum Staatlichen Gymnasium in Bochum |
| 25. 5. | 1973 | Abitur am Staatlichen Gymnasium Bochum |
| 2. 7. | 1973 | Wehrdienst |
| 1. 10. | 1975 | Aufnahme des Studiums der Physik an der Ruhr-Universität Bochum |
| 12. 10. | 1977 | Vordiplom in Physik |
| 1. 2. | 1979 | Beginn der Diplomarbeit |
| 14. 8. | 1980 | Diplomprüfung an der Ruhr-Universität Bochum bestanden.
Thema der Arbeit:
" Untersuchung der Brillouin-Streuung von A_2MX_6 -Verbindungen mit Hilfe eines Multipass-Interferometers" |
| 1. 9. | 1980 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Experimentalphysik an der Ruhr-Universität Bochum
Untersuchung der elastischen Eigenschaften von A_2BX_6 -Verbindungen |

